

**Reaktionen von Heterokumulenen  
mit Chinonen und 1,3-Hetero-dienen**

**Bernd Pöpperl**

**1974**





Digitized by the Internet Archive  
in 2026



REAKTIONEN VON HETEROKUMULENEN  
MIT CHINONEN UND 1,3-HETERO-DIENEN

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt  
von  
Bernd Pöpperl  
aus  
Innsbruck

1974



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Rudolf G o m p p e r  
2. Prof. Dr. Rudolf G r a s h e y

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1974

Meinen Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1967 bis Dezember 1971 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich für eine Vielzahl von Ratschlägen und für sein stetig förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Dr. Hans-Ulrich Wagner danke ich für die Überlassung der Rechenprogramme und für anregende Diskussionen.



# Inhaltsverzeichnis

|         | Seite                                                                                                               |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1       | Einleitung und Aufgabenstellung . . . . . 1                                                                         |
| 2       | Allgemeiner Teil . . . . . 4                                                                                        |
| 2.1     | Umsetzung von 2,4-Diphenyl-7-oxo-7H-benzo-(b)pyran mit Heterokumulenen . . . . . 4                                  |
| 2.1.1   | Reaktion von 2,4-Diphenyl-7-oxo-7H-benzo-(b)pyran mit Diphenylketen . 5                                             |
| 2.1.2   | Reaktion von 2,4-Diphenyl-7-oxo-7H-benzo-(b)pyran mit Benzolsulfonyl-isocyanat und Benzolsulfonylsenfö . . . . . 7  |
| 2.2     | Reaktionen von Chinonen mit Heterokumulenen . . . . . 8                                                             |
| 2.2.1   | Reaktionen von 1,4-Benzochinonen mit Diphenylketen . . . . . 10                                                     |
| 2.2.1.1 | Reaktionen des 2,5-Dimethylamino-tetraphenylchinodimethans mit Elektrophilen . . . . . 12                           |
| 2.2.2   | Reaktionen von 1,4-Naphthochinonen mit Diphenylketen . . . . . 15                                                   |
| 2.2.3   | Reaktionen von 1,4-Benzochinonen mit Sulfonylisocyanaten . . . . . 18                                               |
| 2.2.3.1 | Reaktionen von 2,5-Dialkylamino-1,4-benzochinonen mit Tosylisocyanat . . . . . 19                                   |
| 2.2.3.2 | Reaktionen der "Tosylisocyanat-Dipole" . . . . . 21                                                                 |
| 2.2.4   | Reaktion des 2,5-Äthoxy-1,4-benzochinons mit Tosylisocyanat . . . . . 22                                            |
| 2.2.5   | Reaktion des 2,5-Dimethylamino-1,4-benzochinons mit Tosylsenfö . . . . . 23                                         |
| 2.2.6   | Reaktionen des 2-Dimethylamino-1,4-naphthochinons mit Tosylisocyanat . . . . . 24                                   |
| 2.3     | Reaktionen von offenkettigen vinylogen Carbonylverbindungen mit Heterokumulenen . . . . . 25                        |
| 2.3.1   | Reaktionen von offenkettigen Acyl-enaminen mit Benzolsulfonyl-isocyanat . . . . . 27                                |
| 2.4     | HMO-Berechnungen einiger donorsubstituierter Chinone und Chinodimethane . . . . . 29                                |
| 2.4.1   | HMO-Methode . . . . . 29                                                                                            |
| 2.4.2   | $\omega$ -Technik . . . . . 30                                                                                      |
| 2.4.3   | Allgemeine Bindungsordnungen und Ladungsordnungen . . . . . 30                                                      |
| 2.4.4   | Berechnung eines Energieprofils . . . . . 36                                                                        |
| 2.5     | Reaktionen o-chinoider polarer Hetero-1,3-diene mit Heterokumulenen . 37                                            |
| 2.5.1   | Versuche zur Synthese 3-substituierter 3,4-Dihydro-benzo-1,2,3-triazine mit Donatorgruppen am C-4-Atom . . . . . 39 |
| 2.5.2   | Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen mit Nukleophilen . . . . . 40               |

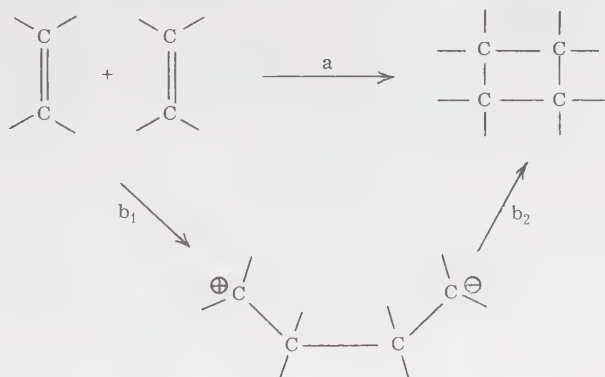
|         |                                                                                                                                                                   |    |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5.3   | Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen mit Elektrophilen . . . . .                                                               | 41 |
| 2.5.4   | Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen mit Säurechloriden . . . . .                                                              | 41 |
| 2.5.5   | Herstellung 3-substituierter 3,4-Dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazine . .                                                                                          | 42 |
| 2.5.6   | Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazinen mit Sulfurylchlorid . . . . .                                                            | 43 |
| 2.5.7   | Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazinen mit elementarem Chlor . . . . .                                                          | 44 |
| 2.5.7.1 | Reaktionen der Chlorverbindungen mit Nukleophilen . . . . .                                                                                                       | 45 |
| 2.5.7.2 | Reaktionen der Chlorverbindungen mit Aminen, Mercaptanen und Alkoholen . . . . .                                                                                  | 46 |
| 2.5.8   | Thermolyse der Acetale in Gegenwart von Heterokumulenen . . . . .                                                                                                 | 47 |
| 2.6     | o-Chinoide Iminoketene als reaktive Zwischenstufe bei der Thermolyse von Benzotriazinonen . . . . .                                                               | 47 |
| 2.6.1   | Thermolyse von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen in Gegenwart von Phenylisocyanat . . . . .                                                | 51 |
| 2.6.2   | Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo- und -4-thio-benzo-1,2,3-triazinen mit Benzolsulfonylisocyanat . . . . .                                        | 53 |
| 2.6.3   | Thermolysereaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen und deren 4-Thio bzw. 4-Imino-Analogen in Gegenwart von Diphenylketen . . . . . | 53 |
| 2.7     | N,N -Diphenyl-benzazetininonimin als reaktives Zwischenprodukt bei der Photolyse des 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-phenylimino-benzo-1,2,3-triazins . . . . .            | 55 |
| 3       | Experimenteller Teil . . . . .                                                                                                                                    | 59 |
| 4       | Literaturverzeichnis . . . . .                                                                                                                                    | 75 |
| 5       | Zusammenfassung . . . . .                                                                                                                                         | 79 |

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Eine große Anzahl von Originalarbeiten und Übersichtsreferaten verdeutlicht die theoretische und präparative Bedeutung des Cycloadditionsprinzips (Lit. 1) zur Herstellung von Ringsystemen. Für die mechanistische Beschreibung des Reaktionsablaufs solcher Reaktionen werden, von radikalischen Prozessen abgesehen, zwei Grenzfälle diskutiert:

- a) Eine Einstufen-Reaktion, in der die neuen  $\sigma$ -Bindungen synchron im Rahmen eines Mehrzentren-Prozesses entstehen.
- b) Eine Mehrstufen-Reaktion, in der die neuen  $\sigma$ -Bindungen nacheinander über dipolare Zwischenprodukte gebildet werden.

Die mechanistische Alternative sei am Beispiel einer 2+2-Cycloaddition durch folgende schematische Darstellung erläutert:



Mit dem zuletzt genannten Mehrstufen-Prozeß wird insbesondere dann zu rechnen sein, wenn

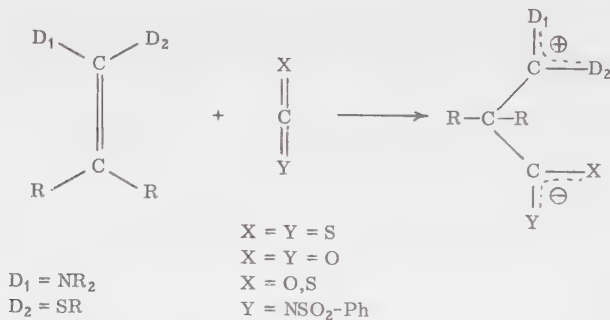
1. einstufige Mehrzentren-Prozesse nach den Woodward-Hoffmann-Regeln (Lit. 2) verboten sind und
2. die Stabilisierung der in dipolaren Zwischenprodukten auftretenden Ladungen durch geeignete Substituenten ausreichend gewährleistet ist.

Für die experimentelle Prüfung, ob eine Cycloaddition ein- oder mehrstufig abläuft, sind in der Literatur eine Reihe von Kriterien herangezogen worden, die in einem Übersichtsreferat (Lit. 3) ausführlich diskutiert sind.

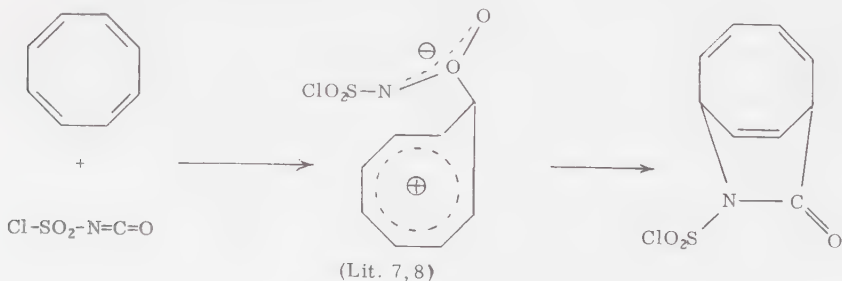
Stereochemische Betrachtungen, Substituenteneffekte, sekundäre Isotopeneffekte, Lösungsmittelleffekte und Aktivierungsparameter haben sich danach als Unterscheidungsmerkmale nur in Sonderfällen als beweiskräftig erwiesen.

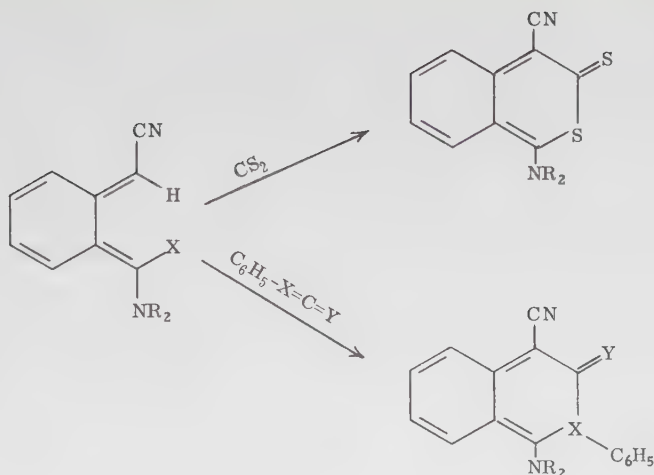
Als wichtigstes Kriterium für den Mehrstufen-Prozeß könnte die Isolierung oder der Nachweis von Zwischenstufen sein. Über Cycloadditionsreaktionen elektronenreicher, polarer Doppelbindungssysteme mit Heterokumulenen liegt seit längerem umfangreiches Material (Lit. 4) vor aus dem sich starke Hinweise auf den mehrstufigen Ablauf solcher Reaktionen ergeben.

Bei Umsetzungen von Ketenacetalen mit Heterokumulenen gelang R. Gompper und Mitarbeitern (Lit. 5,6) erstmalig die Isolierung von 1,4-dipolaren Zwischenprodukten.

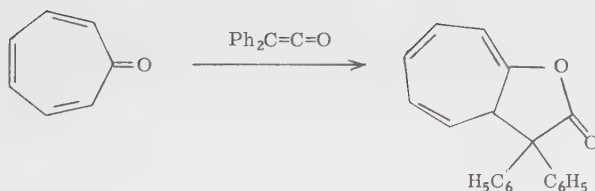


Diese Versuche legen die Annahme nahe, daß bei den nachstehend aufgeführten Reaktionen von polaren 1,3-Dienen und 1,3-Heterodienen mit Heterokumulenen ebenfalls mit dem Auftreten dipolarer Zwischenprodukte zu rechnen ist.

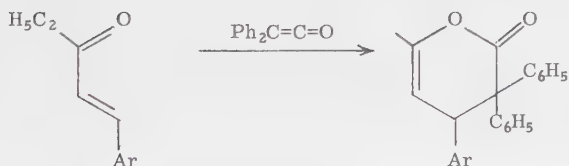




(Lit. 9)



(Lit. 10, 11)



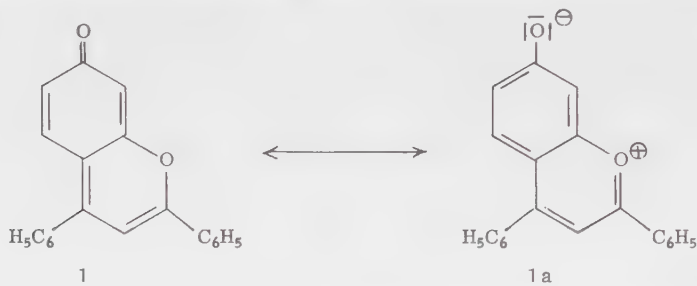
(Lit. 12)

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von polaren 1,3-Heterodienen gegenüber Heterokumulenen auf substituierte Chinone und Benztriazinone auszudehnen und die Versuche zum Nachweis dipolarer Zwischenprodukte weiterzuführen.

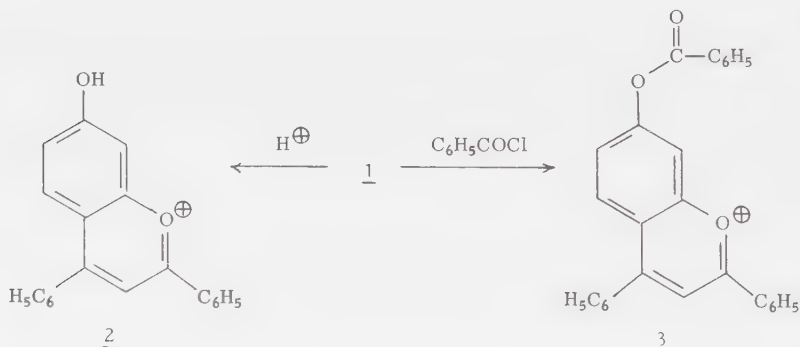
## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Umsetzung von 2,4-Diphenyl-7-oxo-7H-benzo(b)pyran (1) mit Heterokumulenen.

Zur Klasse der stark polaren Carbonylverbindungen, die Studeneer (Lit. 13) mit Heterokumulenen umgesetzt hat, ist auch das 2,4-Diphenyl-7-oxo-7H-benzo(b)pyran (1) zu rechnen. Das hohe Dipolmoment dieser Verbindung weist darauf hin, daß mit einem hohen Anteil der polaren Grenzstruktur 1a am Grundzustand gerechnet werden muß.



Der Tendenz zur Ausbildung einer Pyryliumstruktur entsprechend, erfolgen die Protonierung und Acylierung von 1 an der Carbonylgruppe, wobei die Verbindungen 2 und 3 entstehen.

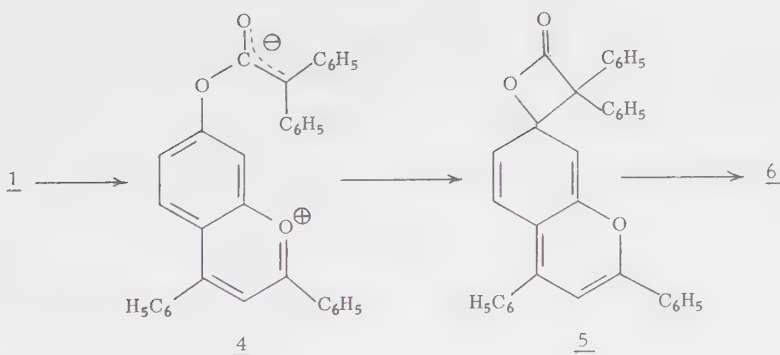
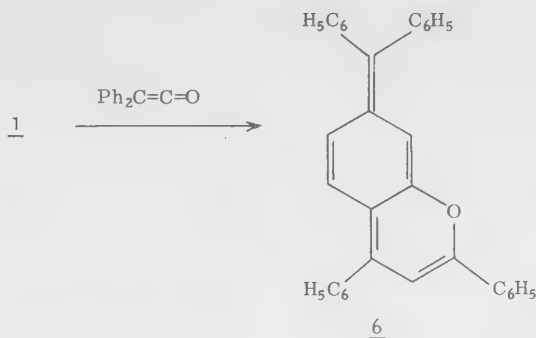


Eine bedeutende Rolle sollte die Pyryliumstruktur auch bei der Stabilisierung etwaiger Zwischenprodukte aus Reaktionen mit Heterokumulenen spielen.

### 2.1.1 Reaktion von 2,4-Diphenyl-7-oxo-7H-benzo(b)pyran (1) mit Diphenylketen

Wird eine Lösung von 1 in Benzol bei Raumtemperatur unter Reinstickstoff mit einer äquimolekularen Menge Diphenylketen versetzt, so entweicht aus dem Reaktionsgemisch unter gelinder Selbsterwärmung Kohlendioxid. Aus der benzolischen Lösung lassen sich nach Beendigung der Gasentwicklung mit trockenem Äther in guter Ausbeute dunkelgrüne Kristalle fällen.

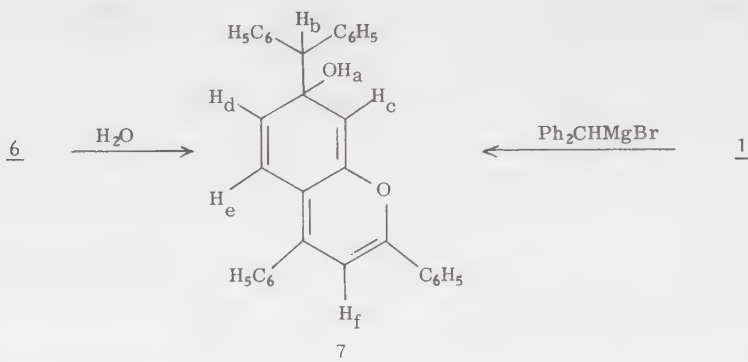
Den IR- und NMR-spektroskopischen Daten (IR:  $1620\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  3,9  $\tau$  (1 H)) entspricht der Strukturvorschlag 6. Die Analysenwerte bestätigen die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnten Zwischenprodukte wie 4 und 5 nicht gefaßt werden.



Die Bildung des dipolaren Zwischenprodukts 4, als unmittelbare Folge des elektrophilen Angriffs von Diphenylketen am Sauerstoff in 7-Stellung, darf jedoch auf Grund der strukturellen Voraussetzungen zur Stabilisierung der Ladungen angenommen werden.

Die Verbindung 6 ist unter Ausschluß von Feuchtigkeit stabil. Wird sie jedoch einige Zeit der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so verblaßt die dunkelgrüne Farbe an der Oberfläche der Kristalle.

Löst man die Verbindung in wasserhaltigem Aceton, dann verschwindet die ursprünglich dunkelgrüne Farbe der Lösung nach kurzer Zeit. Nach Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert ein farbloses Produkt, dem die Carbinol-Struktur 7 zukommt ( $H^1$ -NMR in  $CDCl_3$ : S 5,6  $\tau$  ( $H_a$ ), S 6,15  $\tau$  ( $H_b$ ), S 4,30  $\tau$  ( $H_c$ ), D 3,16  $\tau$  ( $H_d$ ), D 3,70  $\tau$  ( $H_e$ ), S 3,48  $\tau$  ( $H_f$ ),  $J_{de}$  12 Hz).



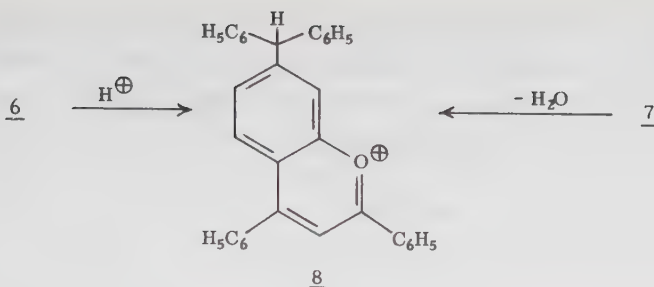
Der Strukturbeweis läßt sich auf chemischem Weg so durchführen, wie es im Prinzip bereits von K. Schick (Lit. 14) angegeben worden ist:

Setzt man 1 mit Diphenylmethylmagnesiumbromid um, so erfolgt die nukleophile Addition der Grignardverbindung an der Carbonyl-Gruppe in 7-Stellung. Nach Aufarbeitung erweist sich das Reaktionsprodukt mit 7 durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum als identisch.

Die Protonierung von 6 mit 70proz. Perchlorsäure in Acetanhydrid liefert das gelbe, kristalline Perchlorat 8. Dieses wird auch erhalten, wenn die Wasserabspaltung aus 7 mit Perchlorsäure/Acetanhydrid erzwungen wird.

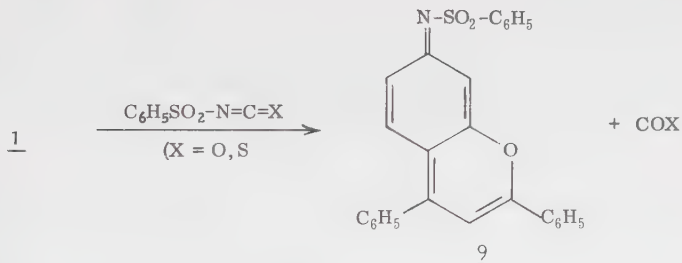
Ein Vergleich der UV-Spektren der Flavyliumsalze 2 und 8, in Trifluoressigsäure aufgenommen, erbringt gute Übereinstimmung in den längstwelligen Banden und bestätigt das gemeinsame Strukturelement des Benzopyryliumsystems

(2:  $\lambda_{max}$  397 nm,  $\log \epsilon$  4,68, 8:  $\lambda_{max}$  401 nm,  $\log \epsilon$  4,79).



### 2.1.2 Reaktion von 2,4-Diphenyl-7-oxo-7H-benzo(b)pyran (1) mit Benzolsulfonyl- isocyanat und Benzolsulfonylsenfö

Die Reaktionen von 1 in Benzol bei Raumtemperatur mit Benzolsulfonylisocyanat und Benzolsulfonylsenfö führen jeweils zum Reaktionsprodukt 9, dessen Bildung nach folgendem Reaktionsschema verständlich ist:



Die Verbindung 9 fällt in Form rotvioletter Kristalle an. Der Strukturvorschlag wird durch Analysenwerte, IR- und NMR-Spektren gestützt.

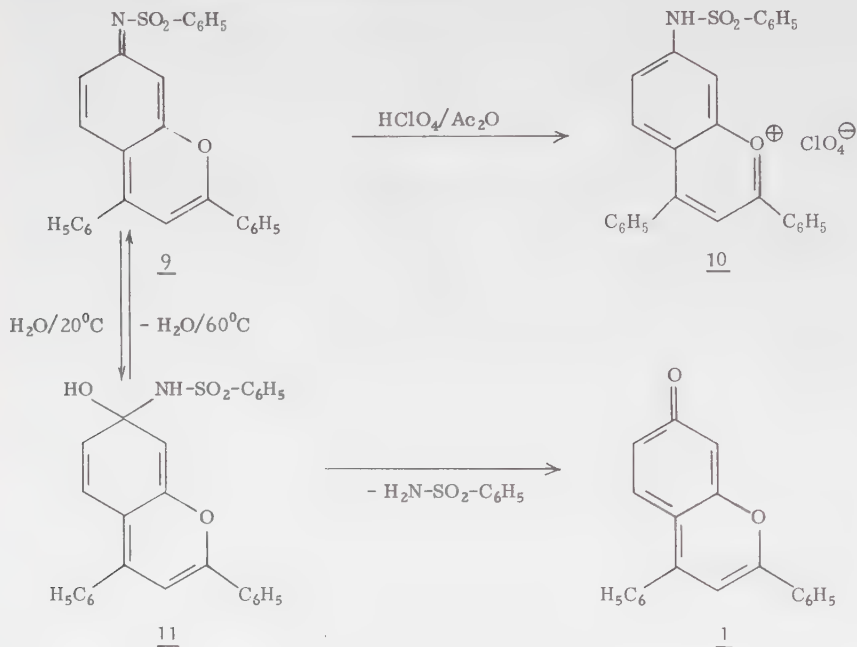
Mit Perchlorsäure läßt sich 9 in das Flavylumperchlorat 10 umwandeln.

Bemerkenswert ist die Reversibilität der Wasseraddition an 9. Man erhält das Additionsprodukt 11 in Form farbloser Kristalle, wenn 9 in wäbrigem Aceton gelöst wird.

Erwärmt man die Verbindung im Schmelzpunktröhrchen, so ist ab 60°C die Rückreaktion unter Bildung der rotvioletten Ausgangsverbindung zu beobachten.

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts läßt sich auch auf der Dünnschichtplatte (Kieselgel) verfolgen. Wird 9 auf die Platte aufgetragen, so verblaßt die rotviolette Färbung im Laufmittel Aceton/Wasser rasch. Wird die Dünnschichtplatte aus dem Laufmittel genommen und mit Heißluft angeblasen, so tritt die ursprüngliche

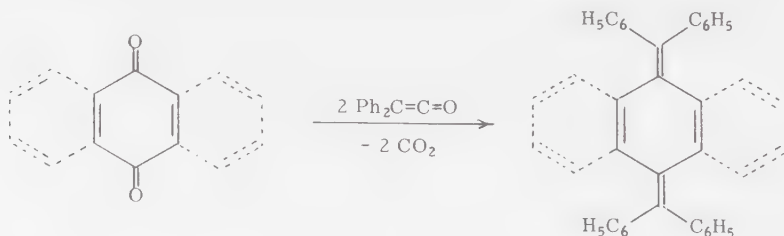
Farbe an der Zone des Produkts 11 wieder auf. Nach chromatographischem Befund spielt die Spaltung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Addukts in Benzolsulfonamid und Chinomethid 1 eine untergeordnete Rolle. Der irreversible Charakter dieser Nebenreaktion begrenzt jedoch die "Lebensdauer" des Gleichgewichts  $9 \rightleftharpoons 11$ .



## 2.2 Reaktionen von Chinonen mit Heterokumulenen

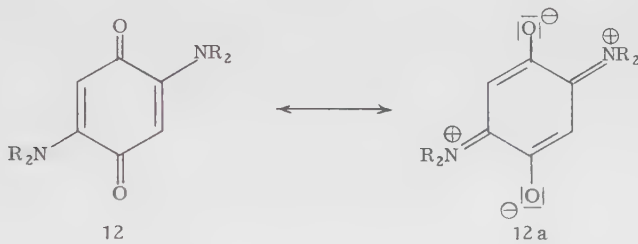
Die Reaktionen von 1,4-Benzochinon, 1,4-Naphtochinon und 9,10-Anthrachinon mit Diphenylketen sind aus der Literatur seit langem bekannt (Lit. 15).

Die Addition von Keten an die Carbonylgruppen führt zu  $\beta$ -Lactonen, die beim Erhitzen unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in Tetraphenylchinodimethane übergehen.

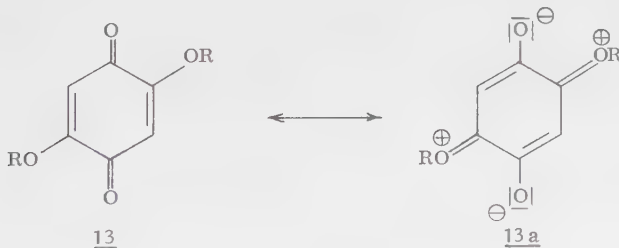


Chinone stellen  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone dar. Die transoide Anordnung der konjugierten Doppelbindungen schließt die Bildung von 6-Ringen aus, die bei Umsetzungen von offenkettigen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen mit Ketenen (Lit. 16,17,18,19) als Nebenprodukte erhalten werden. Über die Bildung dipolarer Zwischenprodukte läßt sich auf Grund der experimentellen Befunde nichts aussagen.

Wie Dähne (Lit. 20) und Cameron (Lit. 21) unabhängig voneinander zeigten, wird das spektrale Verhalten von 2,5-Dialkylamino-1,4-benzochinonen durch "Quadrupol-Resonanz"  $\underline{12} \leftrightarrow \underline{12a}$  bestimmt.



2,5-Alkoxy-1,4-benzochinone  $\underline{13}$  und 2,5-Alkylthio-1,4-benzochinone  $\underline{14}$  sind elektronisch mit den Chinonen  $\underline{12}$  verwandt. Das Gewicht polarer Grenzformeln  $\underline{13a}$  und  $\underline{14a}$  am Grundzustand wird durch die hier schwächeren Donor-Eigenschaften der Substituenten bestimmt.



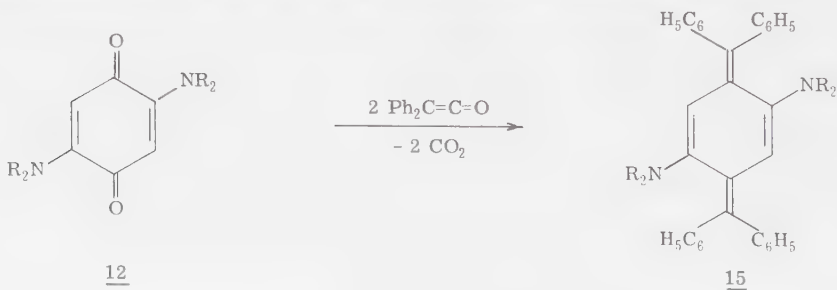
Die im Vergleich zu unsubstituierten Chinonen erhöhte Elektronendichte an den O-Atomen der Carbonylgruppen der donorsubstituierten Chinone 12, 13 und 14 sollte den Angriff von Elektrophilen erleichtern. Darüberhinaus dürften vor allem Dialkylaminogruppen zur Stabilisierung positiver Ladungen in dipolaren Zwischenprodukten beitragen.

### 2.2.1 Reaktionen der 1,4-Benzochinone 12 mit Diphenylketen

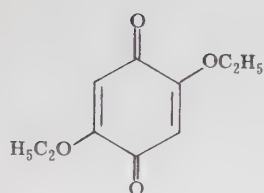
2,5-Dialkylamino-1,4-benzochinone 12 reagieren in benzolischer Lösung mit Diphenylketen bereits bei Raumtemperatur, wie an der positiven Wärmetönung und Kohlendioxid-Entwicklung zu erkennen ist. Werden die trockenen Chinone in überschüssigem Diphenylketen unter Reinstickstoff suspendiert, so erfordert die Heterogenität der Reaktionsmischungen leichtes Erwärmen um Homogenität zu erreichen. Dabei setzt in exothermen Reaktionen ebenfalls lebhaft Kohlendioxid-Entwicklung ein. In beiden Fällen resultieren die 2,5-Dialkylamino-tetraphenylchinodimethane 15.

Die Analysenwerte, die fehlenden IR-Absorptionen im Carbonylbereich und die NMR-Spektren stehen mit der angegebenen Struktur 15 im Einklang.

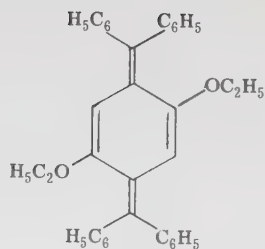
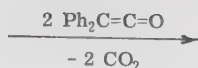
Die schwächeren Donoreigenschaften der Substituenten -SR und -OR im Vergleich zu -NR<sub>2</sub> machen sich in den Bedingungen bemerkbar, die zur Umsetzung der Chinone 13-1 und 14-1 mit Diphenylketen notwendig sind. Während die Umsetzungen der 2,5-Dialkylamino-1,4-benzochinone 12 mit Diphenylketen ohne Lösungsmittel Reaktionstemperaturen von ca. 50°C voraussetzen, erbringen die Umsetzungen der Chinone 13-1 und 14-1 mit Diphenylketen erst ab ca. 100°C die Diphenylmethylenchinodimethane 16 und 17.



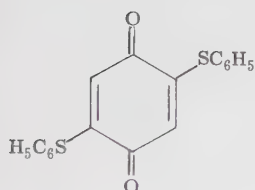
| Verb.           | - 1                              | - 2 | - 3 | - 4 | - 5 |
|-----------------|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| NR <sub>2</sub> | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |     |     |     |     |



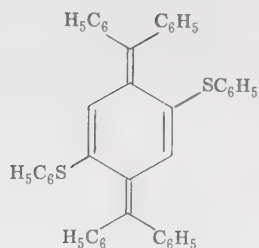
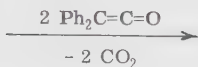
13-1



16



14-1

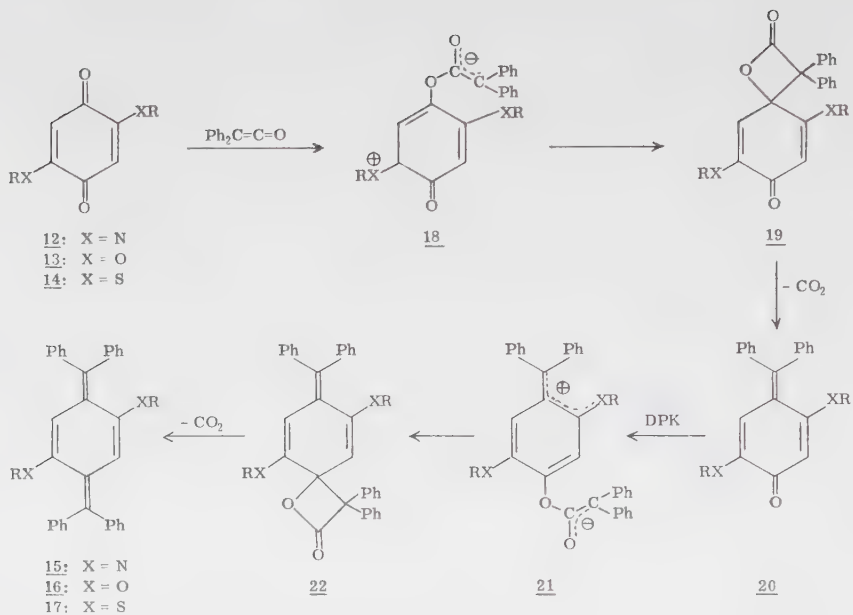


17

Den Versuchen, bei niedrigen Temperaturen dipolare Zwischenprodukte 18 und 21 sowie die  $\beta$ -Lactone 19 und 22 als Vorstufe der Chinodimethane 15, 16 und 17 zu fassen, wie sie Staudinger (Lit. 15) und J.L. Chitwood (Lit. 42) im Falle der unsubstituierten Chinone erhalten hatten, war kein Erfolg beschieden.

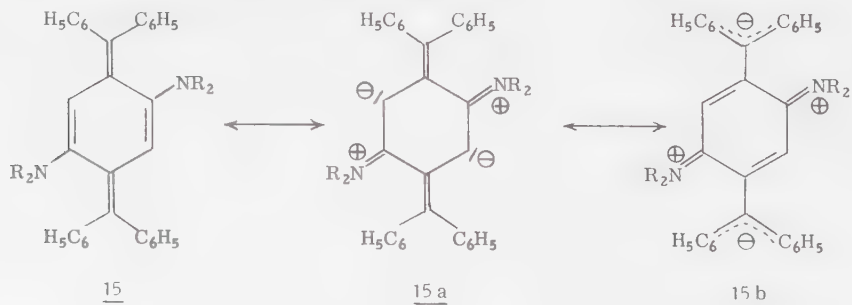
Ergänzend sei vermerkt, daß die Chinonmethide 20 ebenfalls nicht isoliert werden konnten. Dieser Befund steht im Einklang mit der Erwartung, daß der Ersatz einer Carbonylgruppe in den Chinonen 12, 13 und 14 durch die Diphenyl-methylengruppe in 20 die Reaktivität der Carbonylgruppe gegenüber Elektrophilen steigert.

Wir nehmen folgenden Reaktionsverlauf an:

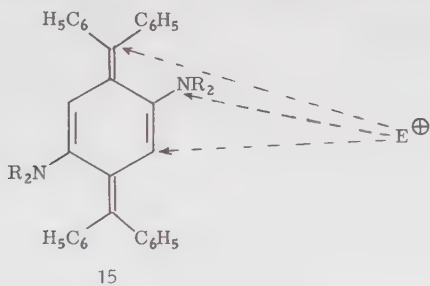


### 2.2.1.1 Reaktionen des 2,5-Dimethylamino-tetraphenylchinodimethans (15-1) mit Elektrophilen

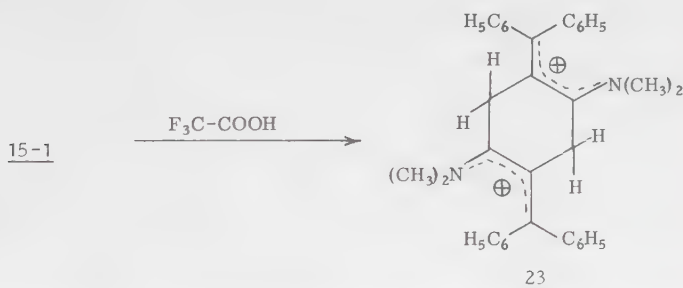
Bei den im Kapitel 2.2.1 beschriebenen 2,5-Dialkylamino-tetraphenylchinodimethanen 15 handelt es sich wie bei den Chinonen 12 um Systeme, an deren Grundzustand neben unpolaren auch polare Grenzstrukturen einen Anteil haben.



Die negative Solvatochromie von 15-1 mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels spricht nach Förster (Lit. 22) für die Beteiligung zwitterionischer Strukturen 15 a und 15 b am Molekülgrundzustand ( $\lambda_{\max}$  in Benzol: 454 nm,  $\log \epsilon$  4,52,  $\lambda_{\max}$  in DMF: 442 nm,  $\log \epsilon$  4,35,  $\lambda_{\max}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 460 nm,  $\log \epsilon$  4,39). Für die Reaktionen der Tetraphenylchinodimethane mit Elektrophilen  $\text{E}^+$  läßt sich folgendes Schema angeben:



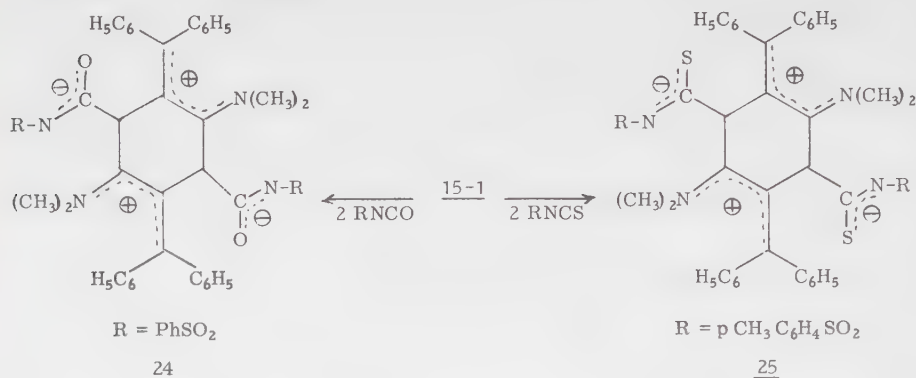
Das NMR-Spektrum des 2,5-Dimethylamino-tetraphenylchinodimethans 15-1 in Trifluoressigsäure-Lösung beweist, daß eine zweifache Protonierung in den Positionen 3 und 6 zum Dikation 23 eintritt ( $\text{H}^1$ -NMR in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ : breites S 5,05  $\tau$  (4 H), D 6,63, 6,82  $\tau$  (12 H)):



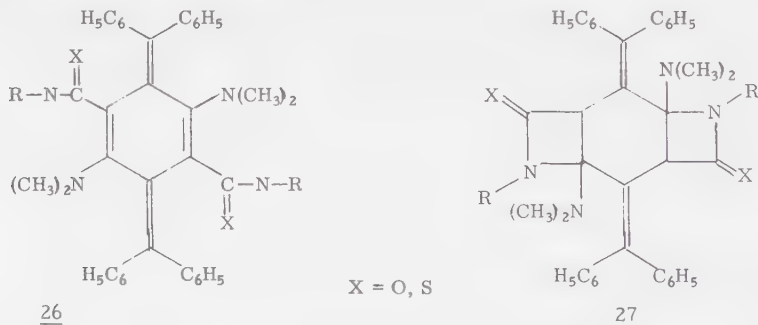
Die Protonierung von 15-1 in konzentrierter Schwefelsäure ist mit einer schwachen bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximus verbunden (vgl. S. 13). Der geringe Halochromie-Effekt dürfte einer nur unwesentlichen Strukturveränderung des bereits stark polaren Moleküls 15-1 bei der Protonierung zuzuschreiben sein.

Fügt man bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 15-1 in absolutem Benzol jeweils doppelte äquimolekulare Mengen von Benzolsulfonylisocyanat bzw. Tosylsenföf hinzu, so scheiden sich in beiden Fällen nach kurzer Zeit hellgelbe, feinkristalline Produkte

in quantitativer Ausbeute ab. Die Analysenwerte bestätigen durchwegs das Vorliegen von 1:2-Addukten. Die IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen (IR 24: 1628, 1615, 1570  $\text{cm}^{-1}$ , IR 25: 1625, 1612, 1570  $\text{cm}^{-1}$ ) befinden sich mit den Strukturvorschlägen 24 und 25 im Einklang.

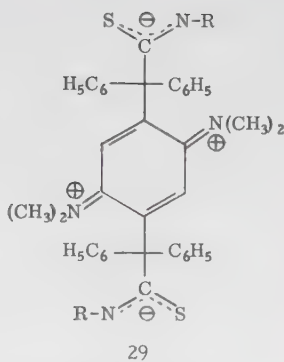
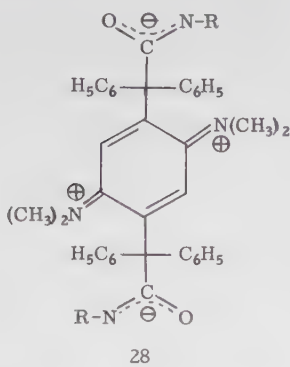


Die IR-Spektren zeigen intensive Banden im Doppelbindungsbereich um 1620  $\text{cm}^{-1}$ , die zwanglos der C=N-Valenzschwingung zuzuordnen sind. Die für C=O-Valenzschwingungen typischen Banden fehlen gänzlich, so daß die Strukturen von Substitutionsprodukten 26 oder ringgeschlossenen Produkten 27 ausgeschlossen werden müssen.



Der NMR-spektroskopische und chemische Beweis der Dipolstrukturen 24 und 25 waren nicht zu erbringen, da die in unpolaren Lösungsmitteln äußerst schwerlöslichen Verbindungen bei Lösungs- und Umsetzungsversuchen in polaren Lösungsmitteln stets in die Ausgangskomponenten gespalten wurden. Die ausgeprägten Erscheinungen elektrostatischer Aufladung bei Handhabung von 24 und 25 im trockenen Zustand und ihre ausgeprägte Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln entsprechen jedoch den Merkmalen dipolarer Strukturen.

Die Strukturen 28 und 29,



die als Folge eines elektrophilen Angriffs in der 7- und 8-Position noch in Erwägung zu ziehen sind, dürften in Anbetracht der weitaus günstigeren Stabilisierung der positiven Ladungen in 24 und 25 auszuschließen sein.

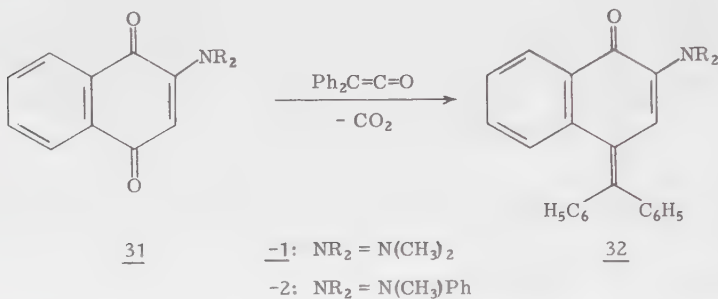
#### 2.2.2 Reaktionen von 1,4-Naphthochinonen mit Diphenylketen

2-Substituierte Naphthochinone 30 sollten, wenn auch abgeschwächt, ähnliche Donoreigenschaften besitzen wie die disubstituierten 1,4-Benzochinone 12, 13 und 14.



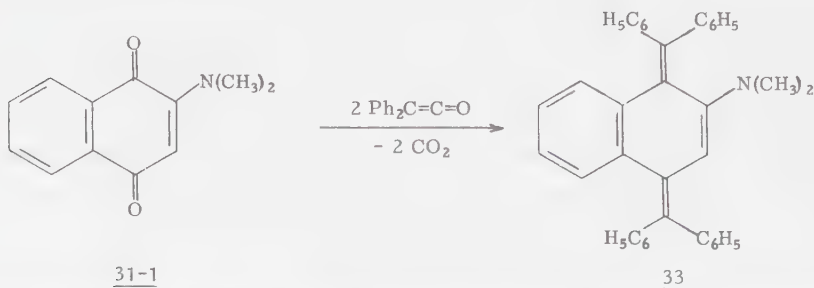
Die IR-Spektren von 30 zeigen im Gegensatz zu der einzigen C=O-Bande im Spektrum des 1,4-Naphthochinons jeweils zwei Banden unterschiedlicher Intensität im Carbonylbereich, wobei die Bande bei höherer Wellenzahl und mit geringerer Intensität der Carbonylgruppe in 1-Stellung zuzuordnen sein dürfte. Das Auftreten einer Bande mit größerer Intensität und bei geringerer Wellenzahl weist auf die verminderte Bindungsordnung der Carbonylgruppe in 4-Stellung hin. Diese befindet sich mit den freien Elektronenpaaren der Substituenten XR in Konjugation und läßt daher erhöhte Reaktivität gegenüber Elektrophilen erwarten.

Als besonders reaktionsfreudig erwiesen sich die 2-Amino-1,4-naphthochinone 31, deren Mischungen mit Diphenylketen unter Reinstickstoff augenblicklich unter Selbsterwärmung Kohlendioxid entwickelten. Aus den Reaktionsansätzen können nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung die Chinonmethide 32 in guten Ausbeuten isoliert werden (31-1 H<sup>1</sup>-NMR in CDCl<sub>3</sub>: S 3,75 τ (1 H), S 7,25 τ (6 H), 32-2 H<sup>1</sup>-NMR in CDCl<sub>3</sub>: S 3,40 τ (1 H), S 6,65 τ (3 H)).



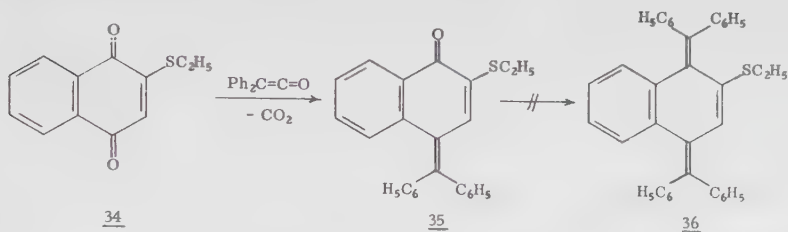
Ihre IR-Spektren machen durch eine Bande bei 1650 cm<sup>-1</sup> deutlich, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur die Carbonyl-Gruppe in 4-Stellung von 31 reagiert hatte.

Wird jedoch 2-Dimethylamino-1,4-naphthochinon (31-1) in überschüssigem Diphenylketen nach Abklingen der spontanen CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf 120°C erhitzt, so erhält man 33, d.h., jetzt werden beide Carbonylgruppen von 31 angegriffen (33 H<sup>1</sup>-NMR in CDCl<sub>3</sub>: S 3,90 τ (1 H), S 7,05 τ (6 H):



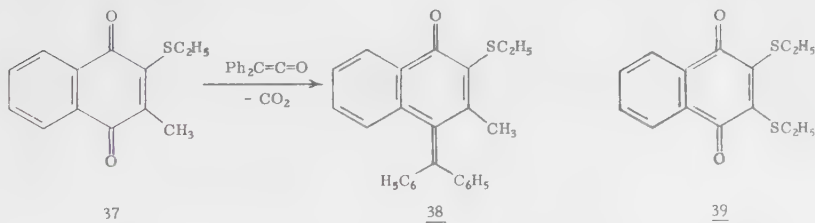
Welchen Einfluß der Substituent in 2-Stellung auf die Reaktivität der 1,4-Naphthochinone hat, zeigt die Umsetzung von 2-Äthylthio-1,4-naphthochinon (34) mit Diphenylketen. Die CO<sub>2</sub>-Entwicklung, das äußere Erscheinungsbild einer Umsetzung, setzt erst ein, nachdem die Mischung einer Temperatur von 50°C erreicht hat. Danach kann das

Chinonmethid 35 in guten Ausbeuten isoliert werden. Seine Struktur darf auf Grund der Analysenwerte, IR- und NMR-Daten als gesichert gelten (35  $H^1$ -NMR in  $CDCl_3$ : T 9,10  $\tau$  (3 H), Q 7,60  $\tau$  (2 H), S 4,85  $\tau$  (1 H)).



Die weitere Umsetzung von 35 zum Chinodimethan 36 gelingt nicht. Beim Erhitzen erfolgt neben geringer Kohlendioxidentwicklung hauptsächlich Abspaltung von Äthylmercaptan unter Bildung von teerigen Zersetzungsprodukten.

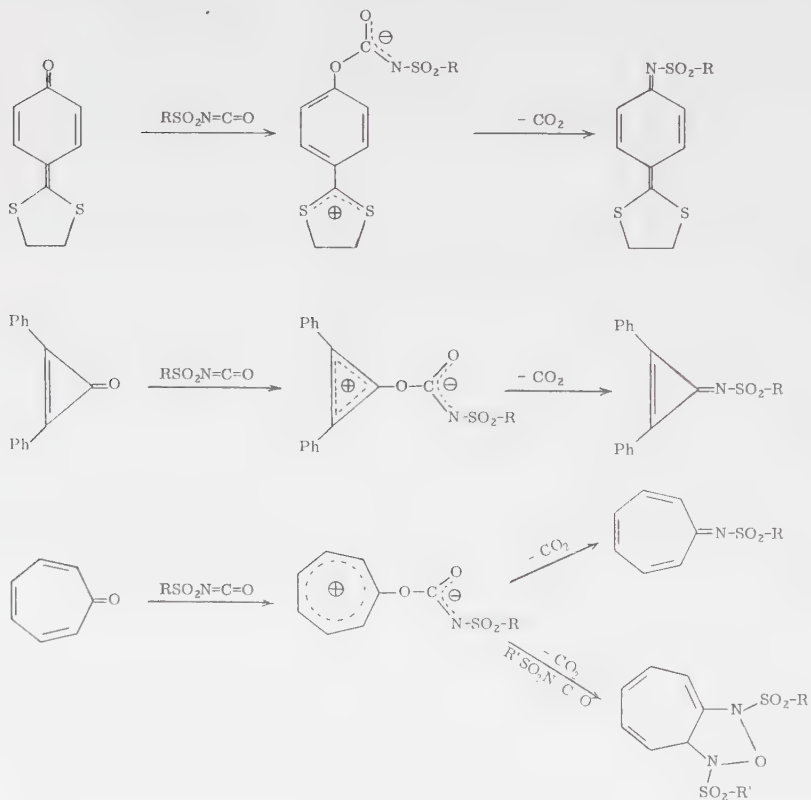
Daß möglicherweise sterischer Hinderung die Reaktionsbereitschaft gegenüber Diphenylketen beeinträchtigt, ersieht man aus der Umsetzung von 3-Methyl-2-äthylthio-1,4-naphthochinon 37 mit Diphenylketen. Während im Falle von 34 schon bei 50°C die Reaktion einsetzt, erfordert die Umsetzung von 37 Temperaturerhöhung auf 90°C zur Bildung des Chinonmethids 38.



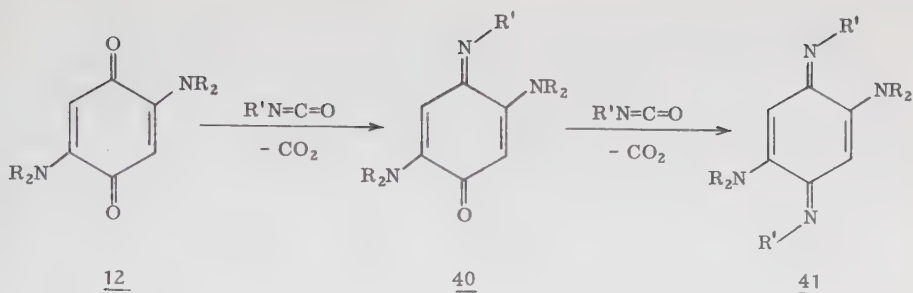
Erhitzen des Chinons 39 mit Diphenylketen erbrachte nur Zersetzungsprodukte.

### 2.2.3 Reaktionen von 1,4-Benzochinonen mit Sulfonylisocyanaten

"Polare" Carbonylverbindungen reagieren nach Studeneer (Lit. 13) mit Benzolsulfonyl-isocyanat, wie die untenstehenden Reaktionsgleichungen zeigen, unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu den entsprechenden Benzolsulfonyliminoverbindungen.



Vergegenwärtigt man sich den starken polaren Charakter der Chinone 12, so sollten aus ihren Reaktionen mit Isocyanaten letztlich Chinonimine 40 bzw. Chinondiimine 41 resultieren.



### 2.2.3.1 Reaktionen von 2,5-Dialkylamino-1,4-benzochinonen 12 mit Tosylisocyanat

Wie Handversuche zeigten, reagieren einfache Arylisocyanate – wie z.B. Phenylisocyanat – selbst bei Siedetemperatur nicht mit 12. Es lag deshalb nahe, Arylsulfonylisocyanate als Reaktionspartner heranzuziehen.

Wurden die Chinone 12 in einer den Diphenylketen-Umsetzungen analogen Verfahrensweise mit übersässigem Tosylisocyanat erwärmt, so setzten äußerst heftige Reaktionen ein, die sich jeglicher Kontrolle entzogen und zu dunklen Teeren führten.

Fügt man dagegen zu einer Lösung der Chinone 12-1 und 12-3 in absolutem Benzol die doppelte äquimolekulare Menge an Tosylisocyanat, so scheiden sich bei Raumtemperatur ohne erkennbare Anzeichen einer Kohlendioxid-Entwicklung alsbald feinkristalline, hellgelbe Niederschläge ab.

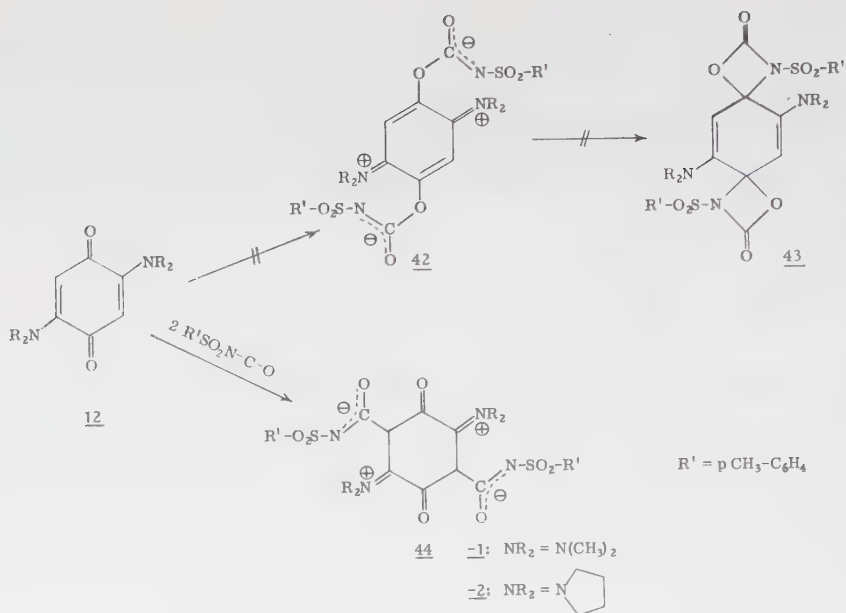
Nach den Analysendaten handelt es sich um 1:2-Addukte, die bei ihrer Handhabung in trockenem Zustand ausgeprägte Erscheinungen elektrostatischer Aufladung zeigen.

Nach den IR-Spektren scheidet die Struktur 43 für diese Produkte aus. Derartige Vier-ringe lassen Carbonylbanden oberhalb von 1700 cm<sup>-1</sup> erwarten.

Die dipolare Struktur 42 gibt zwar eine Erklärung für die IR-Banden bei 1630 cm<sup>-1</sup> bzw. 1625 cm<sup>-1</sup>, jedoch keine Erklärung für die Banden um 1695 cm<sup>-1</sup>.

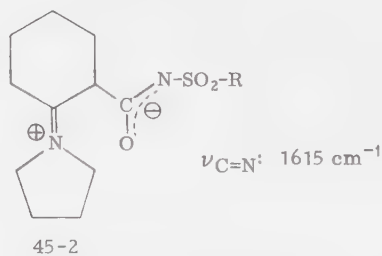
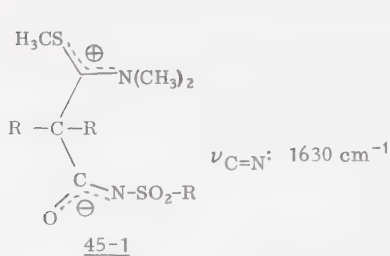
Darüber hinaus ist die thermische Stabilität der Reaktionsprodukte bis über 150<sup>0</sup>C mit den Strukturen 42 und 43 kaum in Einklang zu bringen.

Die IR-Daten sind dagegen zwanglos mit einer ebenfalls dipolaren Struktur 44 vereinbar, die sich aus dem Angriff des Isocyanats an den Positionen 3 und 5 von 12-1 und 12-3 ergibt:



Die Banden bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  lassen sich den  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen zuordnen.

Die Banden bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1625\text{ cm}^{-1}$  können den Absorptionen der  $\text{C}=\text{N}$ -Gruppen zugeschrieben werden. Banden in diesem Bereich werden auch in den IR-Spektren der Dipole 24 und 25 aus dem Chinodimethan 15-1 und Benzolsulfonylisocyanat bzw. Tosylsenföf (siehe Kap. 2.2.1.1) und in denen der Dipole 45, die B. Wetzel (Lit. 6) aus Benzolsulfonylisocyanat und Keten-S.N-acetalen bzw. Enaminen erhielt, gefunden.



NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten leider nicht durchgeführt werden, da die außerordentliche Schwerlöslichkeit der Verbindungen 44-1 und 44-2 die Verwendung unpolarer Lösungsmittel ausschließt.

In polaren Lösungsmitteln, wie  $d_6$ -DMSO, in denen die Verbindungen 44-1 und 44-2 ausreichend löslich sind, wurden stets Spektren der Substitutionsprodukte erhalten.

Selbst die Verwendung von flüssigem Schwefeldioxid, das sich für die NMR-spektroskopische Vermessung dipolarer Zwischenprodukte bei tiefen Temperaturen als sehr geeignet erwiesen hat (Lit. 23), brachte keine brauchbaren Ergebnisse.

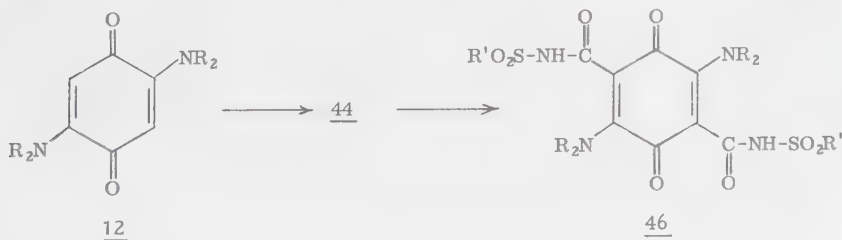
Aus der Umsetzung von 2,5-Aziridino-1,4-benzochinon mit Tosylisocyanat resultierte lediglich ein brauner, polymerer Körper. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Tatsache, daß positiv geladene Aziridinringe sehr leicht Ringöffnungsreaktionen unterliegen (Lit. 24), die hier offenbar Polymerisationsreaktionen einleiten.

Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von 2,5-Aziridino-1,4-benzochinon mit Diphenylketen (siehe Kap. 2.2.1) über die dipolare Zwischenstufe zum Chinodimethan 15-2.

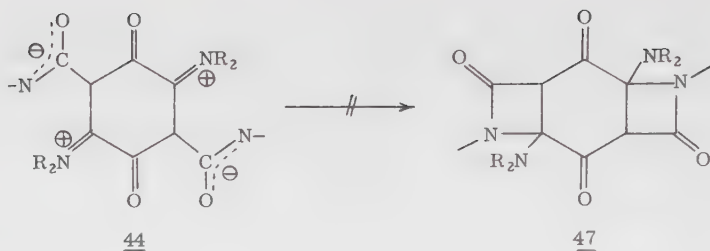
### 2.2.3.2 Reaktionen von 44-1 und 44-2

Weitere Beweise für die Quadrupolstruktur 44 stellen die Folgereaktionen dar, denen die Verbindungen 44-1 und 44-2 in polaren Lösungsmitteln unterliegen.

Während die Reaktionen von 12-1 und 12-3 mit Tosylisocyanat in Benzol auf der Stufe von 44 ihr Ende finden, da die Dipole wegen ihrer extremen Schwerlöslichkeit ausfallen, reagieren die Dipole in polaren Lösungsmitteln (wie z.B. Acetonitril) unter Bildung der Substitutionsprodukte 46 weiter. Die Analysenwerte der gelben Verbindungen entsprechen denen der Dipole 44-1 und 44-2. Die IR- und NMR-Daten sprechen eindeutig für die angegebene Struktur 46 (46-1: IR 1675, 1650, 3350  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{H}^1$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ : S 6,8  $\tau$  (6H), S -1,7  $\tau$  (1H), S 7,6  $\tau$  (3H). 46-2: IR 1660, 1635, 3350  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{H}^1$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ : M 6,9  $\tau$  und 8,2  $\tau$  (8H), S -1,65  $\tau$  (1H), S 7,6  $\tau$  (3H)).



Die Umwandlung der Quadrupole 44 in die Acylierungsprodukte 46 läuft vollständig ab. Die Bildung ringgeschlossener Folgeprodukte 47 konnte nicht nachgewiesen werden.

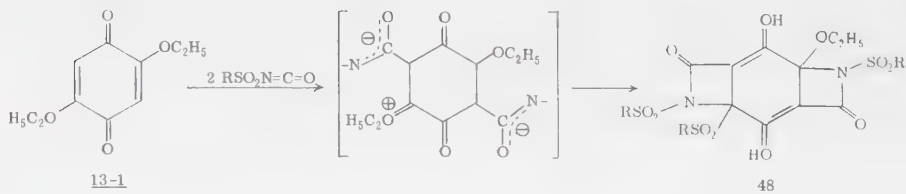


#### 2.2.4 Reaktion des 2,5-Äthoxy-1,4-benzochinons (13-1) mit Tosylisocyanat

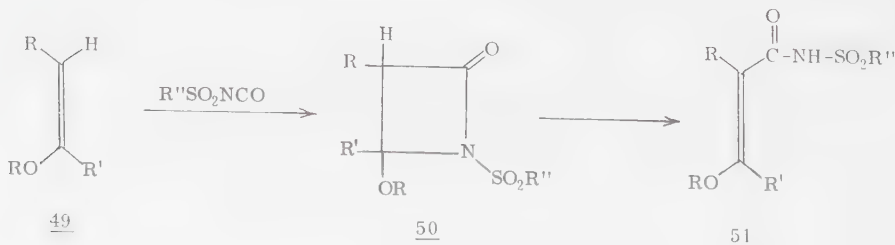
2,5-Äthoxy-1,4-benzochinon (13-1) reagiert mit Tosylisocyanat unter den Bedingungen der Umsetzungen von 12-1 und 12-3 nicht.

In siedendem Benzol verschwindet jedoch die gelbe Färbung des Reaktionsansatzes allmählich und es beginnt gleichzeitig ein farbloses Produkt auszukristallisieren.

Ein 1:2-Addukt kann nach zwei Stunden quantitativ isoliert werden. Der Strukturvorschlag 48 wird durch das IR-Spektrum ( $1780\text{ cm}^{-1}$  einer Carbonyl-Bande,  $3265\text{ cm}^{-1}$  einer Enol-Bande) gestützt. Darüber hinaus stehen die NMR-spektroskopischen Daten mit der Struktur 48 im Einklang ( $\text{H}^1$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ : S 4,85  $\tau$  (1H), S 7,8  $\tau$  (3H), Q 6,2  $\tau$  (2H), T 8,4  $\tau$  (3H)).

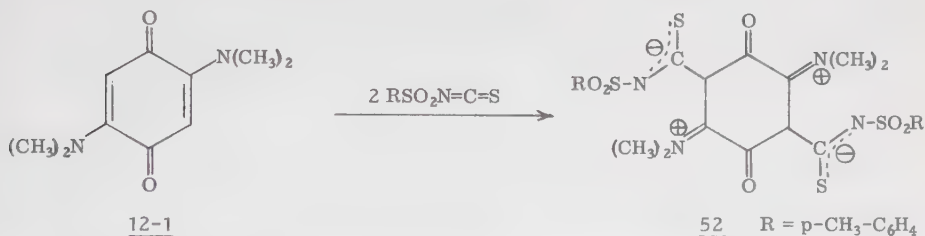


Im Gegensatz zu den Umsetzungen von Vinyläthern 49 mit Isocyanaten, bei denen neben 50 stets auch 51 gefunden wird (Lit. 4), lassen sich im Falle von 13-1 keine Substitutionsprodukte nachweisen.

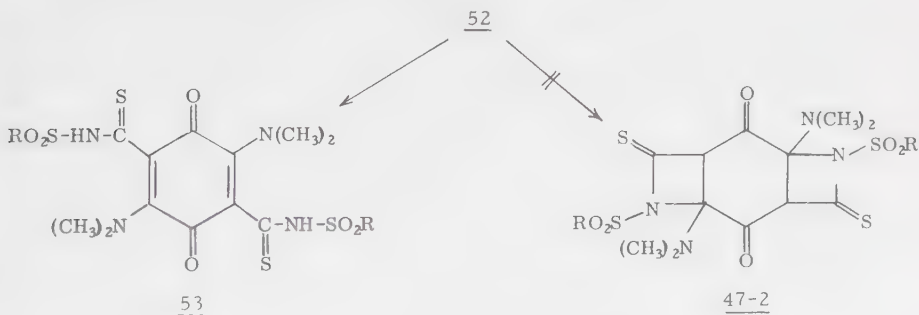


## 2.2.5 Reaktion des 2,5-Dimethylamino-1,4-benzochinons (12-1) mit Tosylsenföl

Mit Tosylsenföl liefert 12-1 in Benzol bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute ein helloranges, feinkristallines Pulver. Dieses zeigt in trockenem Zustand ebenfalls die Erscheinung elektrostatischer Aufladung. Die Analysenwerte belegen, daß Senföl und Chinon im Verhältnis 1 : 2 reagiert haben. Als weitere Parallele zu den Produkten der Umsetzungen der Chinone 12-1 und 12-3 mit Tosylisocyanat weist das IR-Spektrum der Verbindung 52 ebenfalls Banden (IR: 1700, 1630  $\text{cm}^{-1}$ ) auf, die die Annahme der dipolaren Struktur 52 rechtfertigen.

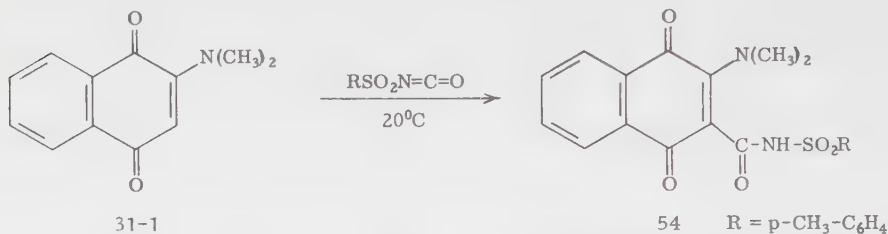


Beim Auflösen von 52 in polaren Lösungsmitteln (DMF, DMSO, Aceton) entstand das Substitutionsprodukt 53. Dasselbe Produkt erhält man auch, wenn die Suspension von 52 in Benzol mit z.B. Triäthylamin versetzt wird. Offenbar reicht die Basizität der oben erwähnten Lösungsmittel bereits aus, um die Umwandlung des Dipols in das Substitutionsprodukt zu katalysieren. Die Bildung eines ringgeschlossenen Produkts analog 47 (vgl. Seite 21) aus 52 wurde nicht beobachtet.



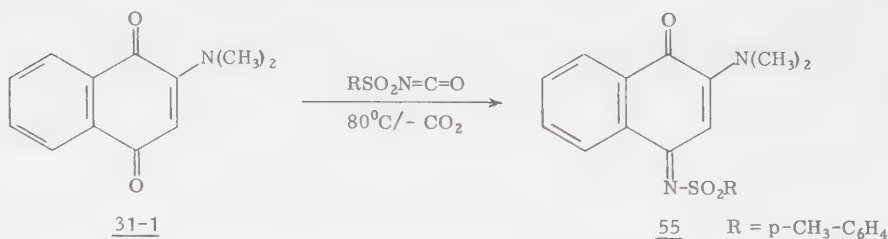
## 2.2.6 Reaktionen des 2-Dimethylamino-1,4-naphthochinons (31-1) mit Tosylisocyanat

Wird eine Lösung des Naphthochinons 31-1 in Benzol bei Raumtemperatur mit der äquivalenten Menge von Toluolsulfonylisocyanat mehrere Stunden lang stehen gelassen, so kann das Substitutionsprodukt 54 in guter Ausbeute gewonnen werden. Seine Struktur 54 wird durch Analysenwerte, IR- und NMR-Spektren gestützt (IR: 1680, 1660, 1630  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{H}^1$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ : S 7,4  $\tau$  (6 H), S 7,6  $\tau$  (3 H)).

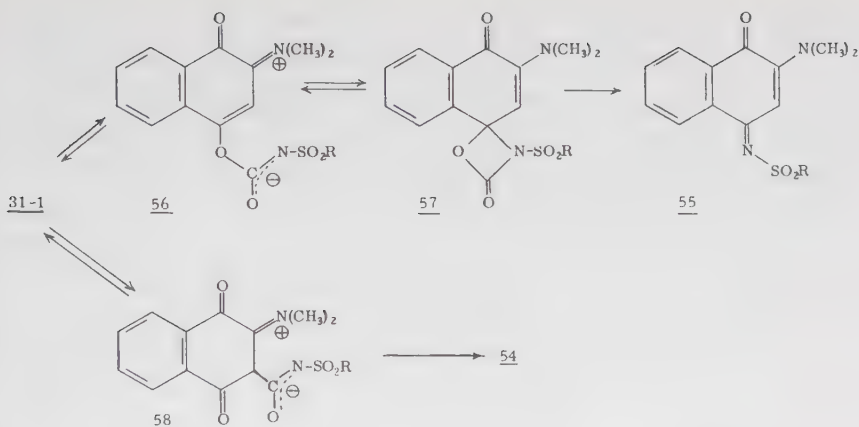


Wird die Reaktion bei Siedetemperatur der benzolischen Lösung durchgeführt, so bildet sich 55. Neben einer untergeordneten Menge von 54 zeigt das Chromatogramm nur 55 an.

Über die Struktur der Verbindung 55 kann auf Grund der Analysenwerte, der IR- und NMR-Spektren kein Zweifel bestehen (IR: 1675, 1590, 1550  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{H}^1$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ : S 6,7  $\tau$  (6 H), S 7,6  $\tau$  (3 H), S 3,2  $\tau$  (1 H)).



Für die Bildung von 54 bzw. 55 unter den verschiedenen Bedingungen kann folgender Mechanismus nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden (obwohl es auch noch andere Möglichkeiten gibt):

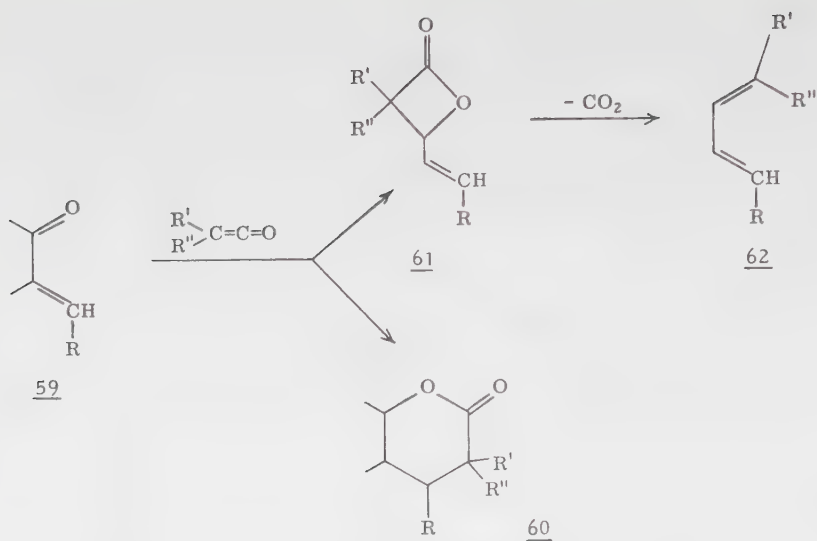


Hohe Elektronendichte am Sauerstoffatom in der 4-Stellung des Chinons 31-1 lenkt den Primärangriff des Tosylisocyanats zum Dipol 56. Bei Zimmertemperatur erfolgt die Weiterreaktion des Dipols 56 zu 57 offenbar viel langsamer als die Bindung des Dipols 58 aus den Ausgangskomponenten. Aus 58 geht dann durch Prototropie das Substitutionsprodukt 54 hervor. Bei der Siedetemperatur des Benzols dominiert dagegen die Reaktion des Dipols 56 zum Vierring-Addukt 57, das sich sehr schnell unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu 55 irreversibel stabilisiert.

### 2.3 Reaktionen von offenkettigen vinylogenen Carbonylverbindungen mit Heterokumulenen

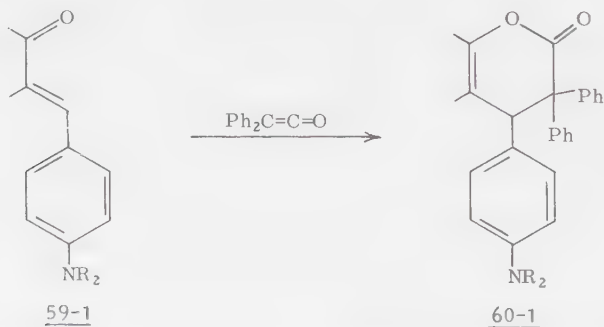
Bei Umsetzungen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen 59 mit Ketenen werden  $\delta$ -Lactone 60 meist nur als Nebenprodukte erhalten. Hauptprodukte sind meist die Butadienderivate 62, die unter Kohlendioxid-Abspaltung aus den  $\beta$ -Lactonen 60 entstehen (Lit. 16, 17, 18, 19).

Bereits Staudinger und Endle (Lit. 16) machten die Beobachtung, daß die Ausbeuten an 60 durch Elektronendonorguppen in  $\beta$ -Stellung des vinylogenen Systems erhöht werden. Die Reaktivität offenkettiger vinylogener Carbonylverbindungen gegenüber Diphenylketen und ebenso die Ausbeuten an 1,4-Cycloaddukten nehmen bei Substitution in  $\beta$ -Stellung in der Reihenfolge  $\text{CH}_3 \ll \text{C}_6\text{H}_5 < \text{SR} < \text{OR} < \text{NR}_2$  stark zu wie vor allem K.P. Paul zeigen konnte (Lit. 12). Nach seinen Befunden reicht der induktive Effekt einer Methylgruppe in  $\beta$ -Stellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone nicht mehr zur Bildung von 1,4-Cycloaddukten aus.



Die Sechsringbildung ist offenbar immer dann bevorzugt, wenn ein starker Elektronendonator einerseits das konjugierte Doppelbindungssystem stark polarisiert, andererseits die positive Ladung in einem dipolaren Zwischenprodukt stabilisiert.

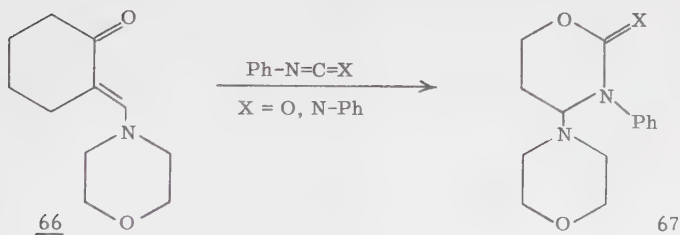
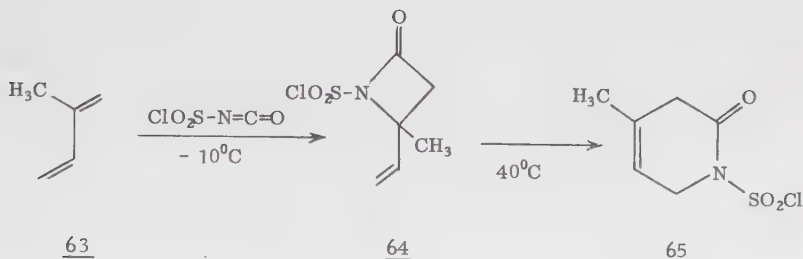
Diese Ladungsstabilisierung ermöglicht es dem Dipol, den Ringschluß zum thermodynamisch stabileren 1,4-Cycloaddukt einzugehen.



Daß diese Überlegungen für Cycloadditionen von Heterokumulenen an konjugierte Doppelbindungssysteme von allgemeiner Bedeutung sind und nicht nur bei den oben besprochenen Systemen ihre Nützlichkeit beweisen, zeigen die folgenden Reaktionen.

Hoffmann und Diehr (Lit. 25) setzten verschiedene 1,3-Butadiene mit Chlorsulfonyl-isocyanat um und erhielten dabei  $\beta$ -Lactone und offenkettige Produkte.

Aufschlußreich ist die Umsetzung des Isoprens 63 mit Chlorsulfonylisocyanat, die von Moriconi und Meyer (Lit. 26) bearbeitet wurde. Die Autoren erhielten bei  $-10^{\circ}\text{C}$  zunächst den Vierring 64, der sich in ätherischer Lösung dann bei  $40^{\circ}\text{C}$  zum Sechsring 65 umlagerte.



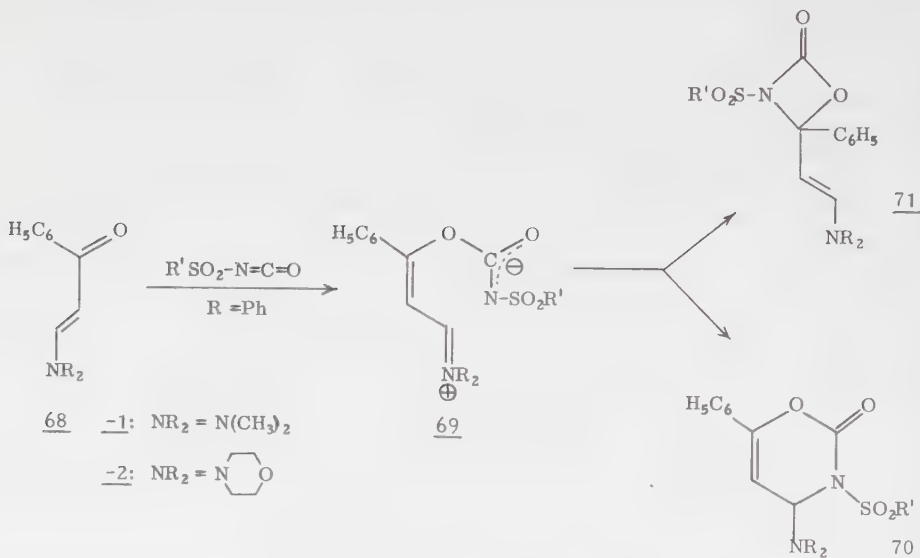
K.P. Paul fand, daß cis-fixierte Acyl-enamine 66 mit Phenylisocyanat und Diphenyl-carbodiimid praktisch ausschließlich die 1,4-Cycloaddukte 67 ergeben.

### 2.3.1 Reaktionen von offenkettigen Acyl-enaminen mit Benzolsulfonylisocyanat

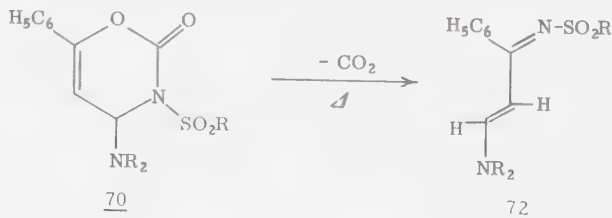
Umsetzungen von offenkettigen Acyl-enaminen mit Isocyanaten sind noch nicht beschrieben. Es erschien als vorteilhaft, zu diesen Untersuchungen die besonders reaktiven Arylsulfonylisocyanate heranzuziehen. Läßt man auf die Acyl-enamine 68-1 und 68-2 äquimolare Mengen von Benzolsulfonylisocyanat in trockenem Benzol bei Raumtemperatur einwirken, so entstehen in hohen Ausbeuten die farblosen, kristallinen 1:1-Addukte 70. Die IR- und NMR-Spektren (70-1 IR  $1680\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H}^1$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ : S 7,2  $\tau$  (6H), S 5,3  $\tau$  (1H). 70-2 IR  $1705\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H}^1$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$ : M 7,3  $\tau$ , 6,75  $\tau$  (8H).

S 5,1  $\tau$  (1H)) entsprechen dem Strukturvorschlag 70.

Die Bildung der Sechsringe 70 dürfte über die 1,6-Dipole 69 verlaufen. Die Vierringe 71 sind als Vorstufen von 70 nicht von vornherein auszuschließen. Trotz vieler Variationen von Lösungsmitteln und Temperatur konnten aber in allen Fällen nur die Oxazinone 70 isoliert werden.



Werden die Cycloaddukte 70 bis zu ihren Schmelzpunkten erhitzt, so zersetzen sie sich unter lebhafter Kohlendioxid-Entwicklung. In guten Ausbeuten bilden sich dabei gelbe Produkte, die sich mittels Analysenwerten, IR- und NMR-Spektren eindeutig als die vinylogenen Amidine 72 identifizieren lassen (72-1: IR 1595, 1540  $cm^{-1}$ ,  $H^1$ -NMR in  $CDCl_3$ : S 7,15  $\tau$  (6H), AB 3,4  $\tau$  (2H), J 16 Hz, 72-2: IR 1605, 1540  $cm^{-1}$ ,  $H^1$ -NMR in  $CDCl_3$ : M 6,6  $\tau$ , 6,3  $\tau$  (8H), AB 3,35  $\tau$  (2H) J 14 Hz).



## 2.4 HMO-Berechnungen donorsubstituierter 1,4-Benzochinone, 1,4-Naphthochinone und Tetraphenylchinodimethane

Die Substituentenabhängigkeit des Reaktionsverhaltens von Chinonen als vinyloge Carbonylverbindungen gegenüber Heterokumulenen gab den Ausschlag für MO-Berechnungen einiger donorsubstituierter Benzochinone, Naphthochinone und Tetraphenylchinodimethane.

### 2.4.1 HMO-Methode

Bei HMO-Berechnungen von  $\pi$ -Elektronensystemen mit Heteroatomen X wird dem Einfluß der Heteroatome X durch Variation ihrer Coulombintegrale  $\alpha_X$  und ihrer Resonanzintegrale  $\beta_{cX}$  nach folgenden Beziehungen Rechnung getragen (Lit. 27):

Coulombintegral des aromatischen  $sp^2$ -C:  $\alpha_C = \alpha_O$

Coulombintegral des Heteroatoms X:  $\alpha_X = \alpha_O + h_X R_O$

Resonanzintegral der aromatischen C=C-Bindung:  $\beta_{CC} = \beta_O$

Resonanzintegral der C=X-Bindung:  $\beta_{cX} = k_{cX} R_O$

Für die Parameter  $h_X$  und  $k_{cX}$  wurden folgende in der Literatur beschriebene Standardwerte verwendet.

| Z-X | $h_X$ | $k_{ZX}$ | Lit. |
|-----|-------|----------|------|
| C-O | 2,0   | 0,8      | (28) |
| C=O | 1,0   | 1,0      | (28) |
| C-N | 1,5   | 0,8      | (28) |
| C-S |       |          | (29) |
| pz  | 0,7   | 0,5      | (30) |
| dxy | -0,7  | 0,5      | (30) |
| dyz | -0,7  | 0,5      | (30) |

Für die Wahl der C-S-Parameter wurde ein von H.U. Wagner ausgearbeitetes Modell zur Beschreibung des Schwefelatoms herangezogen (Lit. 30). Dieses wird danach durch drei Orbitale dargestellt, wobei eines dem pz- und zwei den dxy- bzw. dyz-Orbitalen entsprechen sollen.

## 2.4.2 $\omega$ -Technik

Eine Verfeinerung der Ergebnisse aus der HMO-Methode lässt sich durch die  $\omega$ -Technik erreichen. Das einfache HMO-Modell vernachlässigt neben  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und Überlappungsintegralen benachbarter Zentren auch Elektronenabstoßungsterme.

Letztere können jedoch berücksichtigt werden, wenn man nach Vorschlägen von Wheland (Lit. 31) und Streitwieser (Lit. 32) die Coulombintegrale einzelner C-Atome in Abhängigkeit von ihren  $\pi$ -Elektronendichten ändert:

$$\alpha_{\mu} = \alpha_0 + \beta_0 \omega (1 - q_{\mu})$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\omega$ , der dieser Rechenmethode ihren Namen gegeben hat, wurde empirisch zu 1,4 (Lit. 33) bestimmt. Nounou (Lit. 34) gelangte zu einer weiteren Verfeinerung der  $\omega$ -Methode durch Einführung einer Gleichung, die die Abhängigkeit des Resonanzintegrals  $\beta$  von der Bindungsordnung  $p_{\mu\nu}$  berücksichtigt:

$$\beta = \beta_0 \exp [2,8 (0,18 p_{\mu\nu} - 0,12)]$$

Mit den erhaltenen Werten von  $\alpha_{\mu}$  und  $\beta_{\mu\nu}$  wird die Rechnung solange iteriert, bis die errechnete Gesamtenergie um weniger als 0,001  $\beta$  von den Werten der vorhergehenden Iteration abweicht.

## 2.4.3 Allgemeine Bindungsordnungen und Ladungsordnungen in donorsubstituierten 1,4-Benzochinonen, 1,4-Naphthochinonen und Tetraphenylchinodimethanen

Die quantitative Beschreibung des Doppelbindungscharakters als Maß für die Stärke von  $\pi$ -Bindungen in den vinylogenen Carbonylverbindungen 12, 13, 14, 30 und 34 sowie in den Tetraphenylchinodimethanen 15 basiert auf folgender Gleichung:

$$P_{\mu\nu} = \sum N c_{\mu} c_{\nu}$$

$P_{\mu\nu}$  = Allgemeine Bindungsordnung zwischen den Atomen  $\mu$  und  $\nu$ .

$N$  = Zahl der Elektronen im Molekülorbital.

$c_{\mu} c_{\nu}$  = Produkt der normierten Koeffizienten der benachbarten Atomorbitale.

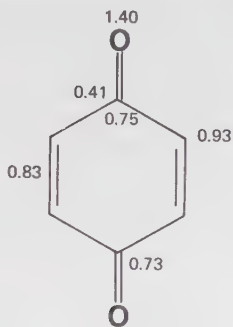
Den Berechnungen der Ladungsordnungen an den einzelnen Atomen liegt folgende Gleichung zugrunde:

$$q_{\mu} = \sum N c_{\mu}^2$$

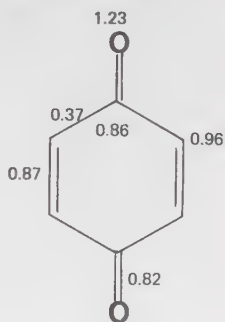
$N$  = Anzahl der Elektronen in den Molekülorbitalen.

$c_\mu$  = Normierte Koeffizienten der Atomorbitale.

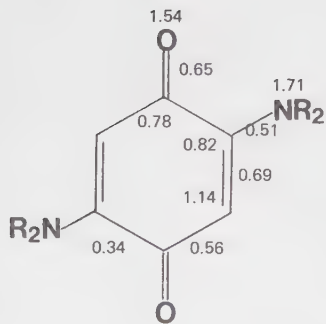
Die allgemeinen Bindungsordnungen und Ladungsordnungen an den einzelnen Zentren der Verbindungen sind aus den nachfolgenden Darstellungen ersichtlich.



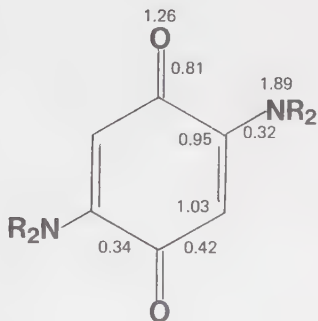
(HMO)



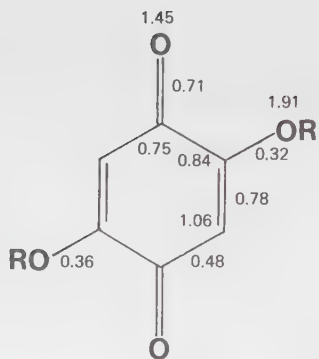
(OMEGA)



12  
(HMO)

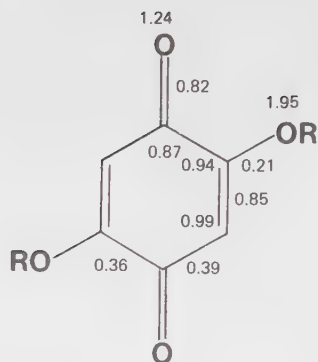


12  
(OMEGA)



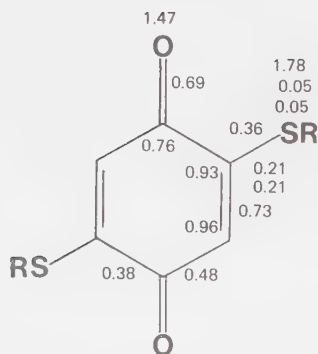
13

(HMO)



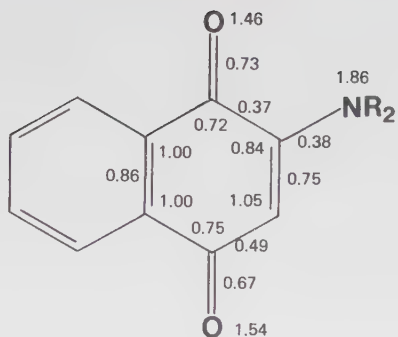
13

(OMEGA)

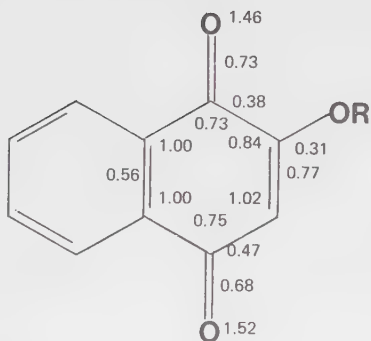


14

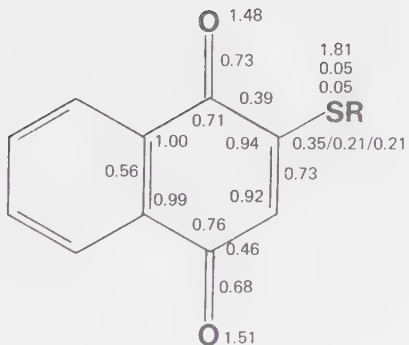
(HMO)



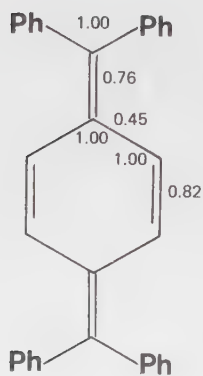
30 (HMO)



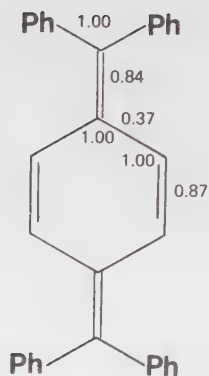
(HMO)



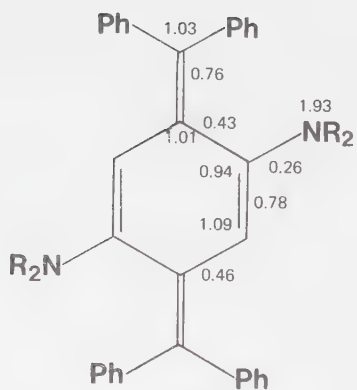
34 (HMO)



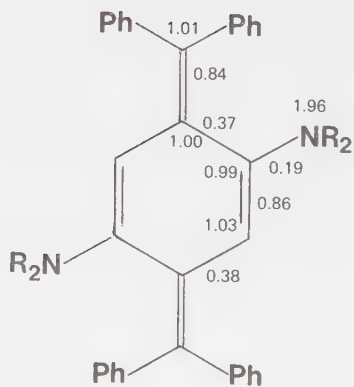
(HMO)



(OMEGA)



15  
(HMO)



15  
(OMEGA)

Aus den Moleküldiagrammen auf Seite 31 und 32 ist ersichtlich, daß durch die Einführung elektronenabgebender Substituenten in die 2- und 5-Stellung des 1,4-Benzo- chinons die Elektronendichten sowohl an den Sauerstoff-Atomen als auch an den 3- und 6-Stellungen des Moleküls merklich erhöht werden.

Wie die Moleküldiagramme der Naphthochinone auf Seite 33 zeigen, ist das Chinon- gerüst durch die Donorsubstitution in der 2-Stellung ebenfalls polarisiert.

Die auf Seite 34 wiedergegebenen Moleküldiagramme des donorsubstituierten Tetra- phenylchinodimethans 15 und des unsubstituierten Grundgerüsts zeigen, daß bei Donor- substitution in der 2- und 5-Stellung des Chinodimethangerüsts mit einer Beteiligung von polaren Grenzstrukturen am Grundzustand gerechnet werden kann.

Der Angriff elektronenarmer Heterokumulene auf Chinone sollte unter anderem auch durch die Elektronendichten an den einzelnen Zentren der Chinone gelenkt werden.

Sowohl HMO- als auch  $\omega$ -Rechnung ergeben, daß die Angriffe von stark polaren Elektro- philen an den donorsubstituierten 1,4-Benzochinonen demnach bevorzugt an den 7- und 8-Positionen erfolgen sollten. Neben der Coulombschen Anziehung und damit der Elektronendichte ist die Nukleophilie bzw. Elektrophilie auch von der Polarisierbarkeit der reaktiven Zentren abhängig. Als Maßstab dafür kann man die von Fukui (Lit. 35) definierte Superdelokalisierbarkeit heranziehen. H.U. Wagner (Lit. 36) entwickelte dieses Modell unter Berücksichtigung der Tatsache weiter, daß es "harte" und "weiche" Elektrophile gibt (Lit. 37).

$$S_{\mu} = \frac{c_{\mu}^2 \cdot n_i}{m_i - (m_{\text{HOMO}} - \delta)}$$

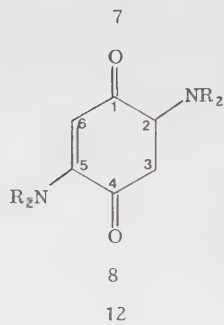
$n_i$  = Zahl der Elektronen im HOMO.

$i$  = Laufzahl des HOMO.

$\delta$  = Parameter der Elektrophilie eines Elektrophils (steigende Werte von  $\delta$  be- deuten zunehmende "Härte" eines Elektrophils).

In der folgenden Tabelle 1 sind die mit verschiedenen  $\delta$ -Werten nach der HMO- und  $\omega$ -Methode berechneten Superdelokalisierbarkeiten  $S_{\mu}$  eines 2,5-Dialkylamino-1,4-benzo- chinons 12 zusammengefaßt.

Tab. 1 Superdelokalisierbarkeiten v. 12



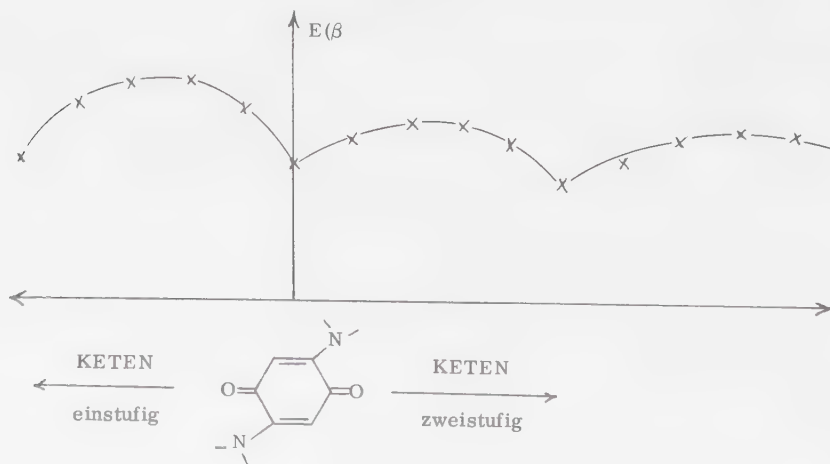
| $\mu$ | $\delta = 0,1$ |          | $\delta = 0,2$ |          | $\delta = 0,4$ |          | $\delta = 0,8$  |          |
|-------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|-----------------|----------|
|       | HMO            | $\omega$ | HMO            | $\omega$ | HMO            | $\omega$ | HMO             | $\omega$ |
| 3/6   | 6,34           | 5,82     | 3,49           | 3,20     | 1,93           | 1,76     | 1,07            | 0,96     |
| 7/8   | 3,56           | 5,47     | 2,45           | 3,04     | 1,66           | 1,76     | 1,08            | 1,03     |
| $\mu$ | $\delta = 1,6$ |          | $\delta = 3,2$ |          | $\delta = 6,4$ |          | $\delta = 12,8$ |          |
|       | HMO            | $\omega$ | HMO            | $\omega$ | HMO            | $\omega$ | HMO             | $\omega$ |
| 3/6   | 0,58           | 0,52     | 0,31           | 0,28     | 0,16           | 0,15     | 0,08            | 0,07     |
| 7/8   | 0,67           | 0,59     | 0,39           | 0,33     | 0,21           | 0,18     | 0,11            | 0,09     |

Den Rechnungsergebnissen aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß "weiche" Elektrophile ein donorsubstituiertes 1,4-Benzochinon bevorzugt in der 3- und 6-Stellung, "härtere" dagegen in der 7- und 8-Stellung angreifen sollten.

Tatsächlich reagiert 12 mit Diphenylketen ausschließlich in der 7- und 8-Stellung (s. Kap. 2.2.1), während Elektrophile wie Arylsulfonylisocyanate und Arylsulfonylsenföle bevorzugt die 3- und 6-Stellung angreifen (s. Kap. 2.2.3.1 und 2.2.5).

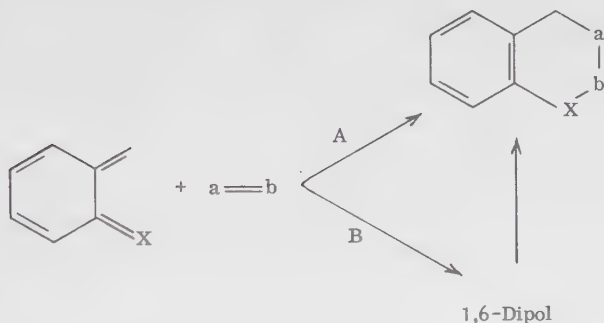
#### 2.4.4 Berechnung eines Energieprofils

Die Berechnung des Energieprofils für die Reaktion eines 2,5-Dialkylamino-1,4-benzoquinons mit Diphenylketen erfolgte nach einem von H.U. Wagner entwickelten Modell. Die folgende Abbildung 2 stellt das berechnete Energieprofil dar. Es stützt den angenommenen, mehrstufigen Verlauf dieser Reaktion.

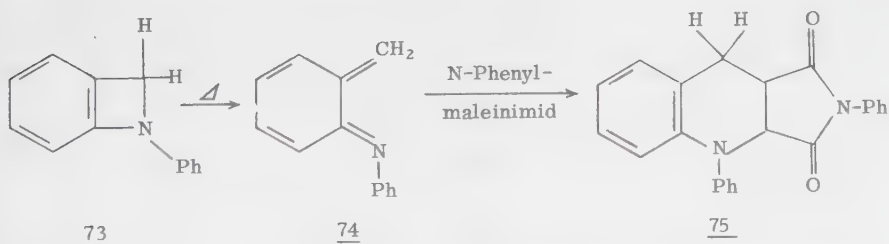


## 2.5 Reaktionen o-chinoider polarer Hetero-1,3-diene mit Heterokumulenen

Für die Bildung von Sechsringen aus o-chinoiden Hetero-1,3-dienen und Dienophilen besteht folgende mechanistische Alternative:

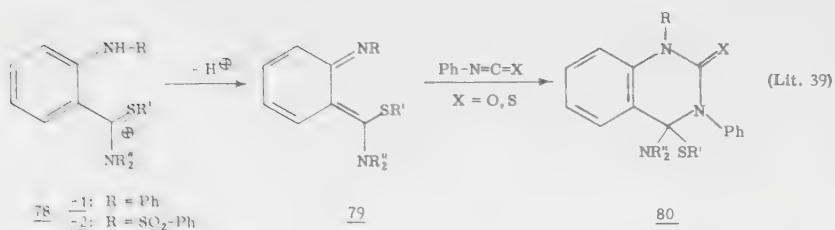
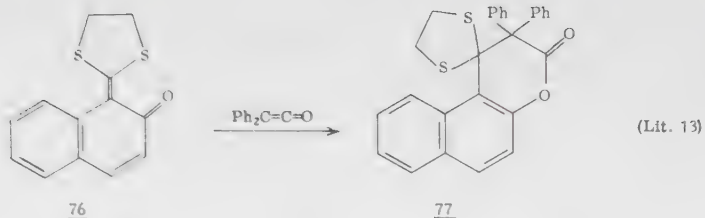


Auf dem Weg A werden gemäß dem Diels Alder-Schema die beiden neuen  $\sigma$ -Bindungen in einer Mehrzentrenreaktion "synchron" gebildet, wobei auf Grund von verschiedenen Elektronegativitäten des Heteroatoms X im Übergangszustand Partialladungen auftreten, die eine "Polaritätsorientierte" Regioselektivität zur Folge haben. Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp stellt die von Burgess und McCullagh (Lit. 38) beschriebene Umsetzung des N-Phenylbenzoazetins 73 in Gegenwart von Phenylmaleinimid dar.



Substituenten, die die Polarität des Hetero-1,3-dien-Systems erhöhen und zur Stabilisierung der in dipolaren Zwischenprodukten auftretenden Ladungen beitragen, sollten Zweistufenreaktionen gemäß Weg B begünstigen, vor allem dann, wenn stark polare Dienophile verwendet werden.

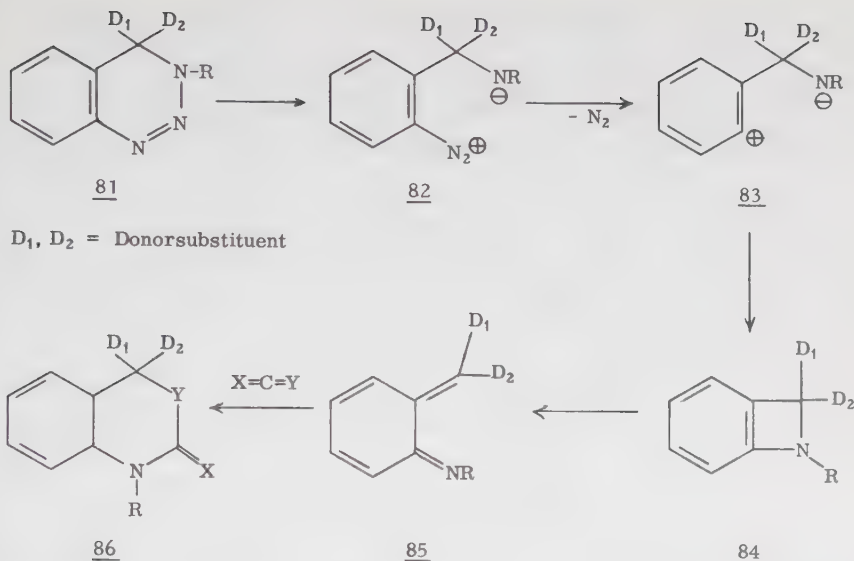
Diesen Reaktionstyp verkörpern die folgenden Cycloadditionen:



Phenylisocyanat und Phenylsenföl lassen sich bei  $-65^\circ\text{C}$  an die o-Chinonmethidimine 79, die in situ durch Deprotonierung der Carboniumsalze 78 hergestellt werden, cycloaddieren. Interessanterweise wurden entsprechende Cycloadditionen bei den stabilen N-Benzolsulfonyl-o-chinonmethidiminen 79-2 nicht beobachtet (Lit. 39). Das legt einen Zweistufenmechanismus für die Bildung von 80-1 nahe, da ein Synchronprozeß auch bei den schwächer nukleophilen o-Chinonmethidiminen 79-2 möglich sein sollte.

Polare o-Chinonmethidimine des allgemeinen Typs 85 könnten reaktive Zwischenstufen der thermischen Zersetzung von 3substituierten 3,4-Dihydro-benzo-1,2,3-triazinen 81 sein.

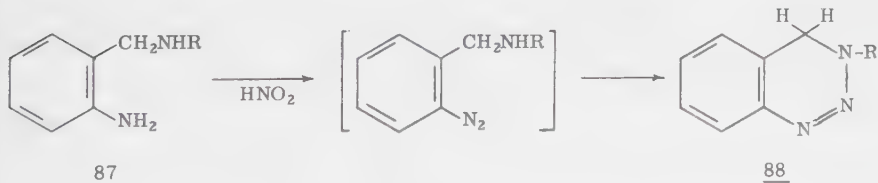
Ihre Bildung ist nach folgendem Reaktionsschema denkbar:



Die Chinonmethidimine 85 sollten durch Abfangreaktionen mit Heterokumulenen als Cycloaddukte 86 nachweisbar sein.

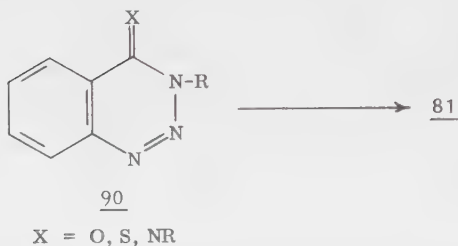
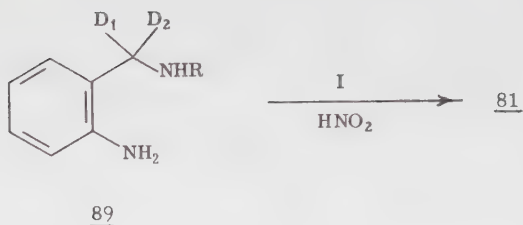
### 2.5.1 Versuche zur Synthese 3substituierter 3,4-Dihydrobenzo-1,2,3-triazine mit Donatorgruppen am C-4-Atom

3-Substituierte 3,4-Dihydro-benzo-1,2,3-triazine 88 sind seit langem bekannt; sie werden durch Diazotierung der substituierten o-Aminobenzyl-amine 87 hergestellt.



Für die Synthese von Verbindungen des Typs 81, in denen die H-Atome in der 4-Stellung durch Donatoren substituiert sind und die bisher nicht bekannt waren, bieten sich formal zwei Wege (I und II) an.

- I. Cyclisierung von Orthoderivaten der Anthranilsäure 89.
- II. Umwandlung von Benzotriazinonderivaten 90 zu 81.

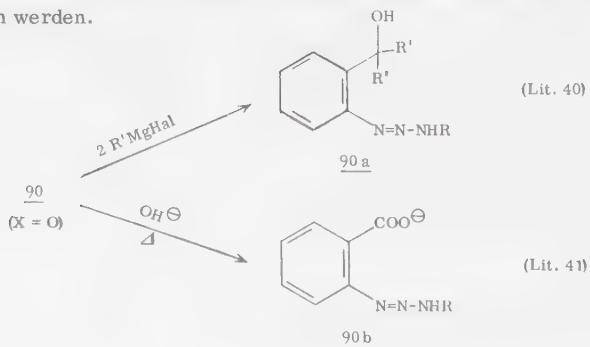


Die folgenden Versuche zur Herstellung der Verbindungen 81 erfolgten ausschließlich auf dem Syntheseweg II.

## 2.5.2 Reaktionen von 3substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen mit Nukleophilen

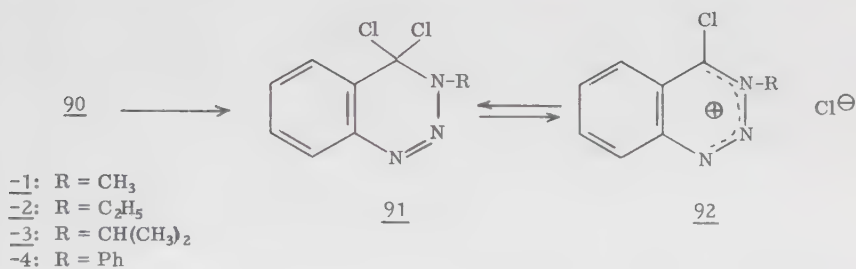
In den 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen 90 ist die Carbonylgruppe Teil eines Säureamid-Systems. Erwartungsgemäß wird deshalb die Addition von Aminen, Alkoholen und Mercaptanen nicht beobachtet.

Wie die folgenden Reaktionen zeigen, verlangen Additionen entweder hohe Nukleophilie des Reagens oder scharfe Reaktionsbedingungen. Ringöffnungen müssen dabei in Kauf genommen werden.



### 2.5.3 Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen mit Elektrophilen

Die Überführung der Carbonylgruppe in 4-Stellung des Benzotriazinons 90 in eine geminale Dihalogengruppe läßt eine Steigerung der Reaktivität gegenüber Nukleophilen erwarten:



Für die Chlorierung von Carbonylverbindungen finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele. Besonders glatt und unter milden Reaktionsbedingungen verläuft nach Eilingsfeld (Lit. 43) die Umsetzung von Säureamiden mit anorganischen und organischen Säurechloriden zu Imid- bzw. Amidchloriden.

### 2.5.4 Reaktionen von 3substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen mit Säurechloriden

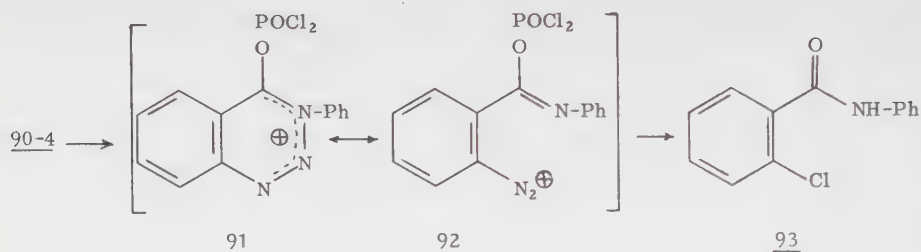
Trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen wurden 3-Alkyl-3,4-dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazine 90-1, 90-2 und 90-3 unverändert aus den Umsetzungsversuchen mit organischen und anorganischen Säurechloriden wiedergewonnen.

Wird dagegen das 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazin 90-4 mit Phosphor-pentachlorid in Phosphoroxychlorid zum Sieden erhitzt (ca. 105°C), so können nach chromatographischer Aufarbeitung (Silicagel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des harzigen Reaktionsproduktes farblose Kristalle isoliert werden.

Ihre Identität mit o-Chlorbenzanilid 93 ist durch eine Mischschmelzprobe mit authentischem Material gesichert.

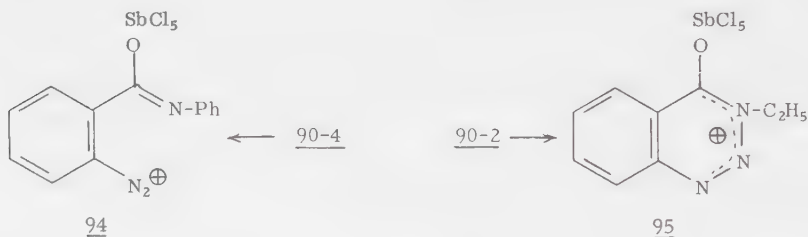
Literaturbeispiele (Lit. 44) weisen darauf hin, daß die Ringöffnung zwischen N-2 und N-3 bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts (155°C) eine charakteristische Reaktion von 90-4 darstellt. Allerdings ist die Temperatur in siedendem POCl<sub>3</sub> mindestens 50°C tiefer. Die Versuchsergebnisse berechtigen zur Annahme, daß der elektrophile

Angriff der Phosphorhalogenide zunächst zum Oniumsalz 91 führt, das dann Ringöffnung zum Diazoniumsalz 92 erleidet. Aus 92 resultiert dann schließlich 93.



Für die Ringöffnung von 90-4 in Phosphorsäure, die von Gibson (Lit. 45) untersucht wurde, dürfte ähnlicher Mechanismus gelten.

Als experimentelle Bestätigung für die Ringöffnung von 90-4 bei Angriff von Elektrophilen können die Addukte 94 und 95 gelten, die aus Antimonpentachlorid und 90-2 bzw. 90-4 erhalten werden.



Das IR-Spektrum von 94 zeigt im Gegensatz zum Spektrum der Verbindung 95 eine scharfe Bande bei  $2260 \text{ cm}^{-1}$ , die einer Diazonium-Gruppierung zugeordnet werden muß.

### 2.5.5 Herstellung 3-substituierter 3,4-Dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazine

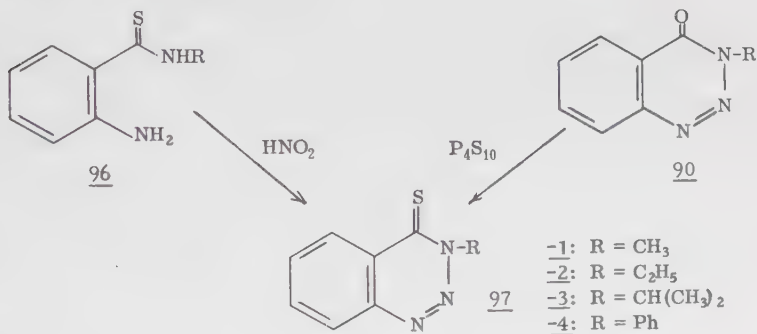
Nachdem nachgewiesen war, daß unter scharfen Reaktionsbedingungen einerseits 3-Alkyl-3,4-dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazine 90-1, 90-2 und 90-3 nicht zu chlorieren sind, andererseits das 3-Phenyl-Derivat 90-4 der Zersetzung unterliegt, war für weitere Experimente die Variation der Triazinkomponente naheliegend.

Der Ersatz des Carbonylsauerstoffs in 90 durch den nukleophileren Schwefel läßt eine gesteigerte Reaktivität der 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazine 97 gegenüber Elektrophilen erwarten.

Die Triazine 97 sind auf zwei Wegen zugänglich:

1. Nitrosierung N-monosubstituierter Thioanthranilsäureamide 96, die von Meyer (Lit. 46) durch Beschwefelung der Anthranilsäureamide erhalten wurden.

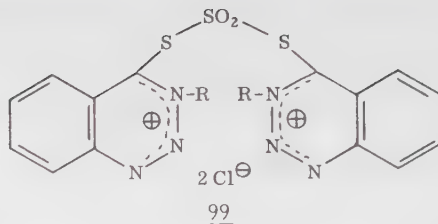
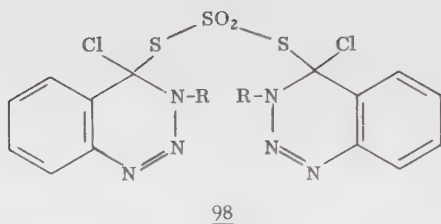
2. Beschwefelung von 90:



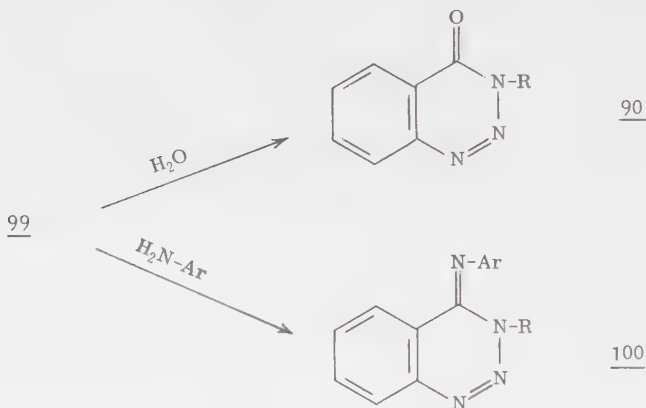
Für die Herstellung des 3-Phenyl-Derivats 97-4 kommt nur der Syntheseweg 1 in Frage, da 90-4 die Beschwefelung mit Phosphorpentasulfid in Pyridin nicht unzerstört übersteht. Die Analogie zum Verlauf der Chlorierungsversuche mit Phosphorhalogeniden (s. Kap. 2.5.4) liegt auf der Hand.

#### 2.5.6 Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazinen 97 mit Sulfurylchlorid

Sulfurylchlorid hat sich in vielen Reaktionen als mildes Chlorierungsmittel bewährt. Sein Einsatz erscheint besonders dann sehr zweckmäßig, wenn die Forderung nach relativ milden Reaktionsbedingungen den Einsatz elementaren Chlors nicht gestattet. Werden die Lösungen der 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazinen 97-1, 97-3 und 97-4 in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur mit Sulfurylchlorid versetzt, so fallen augenblicklich gelbe, voluminöse Niederschläge aus. Nach den Analysenwerten handelt es sich um 2 : 1 Addukte. Die Ausbeuten sind quantitativ. Die Strukturen 98 und 99 stehen mit den IR-spektroskopischen Daten im Einklang. Die Schwerlöslichkeit der Produkte in unpolaren organischen Lösungsmitteln ist allerdings am besten mit 99 zu vereinbaren.



Die Reaktionen von 99 mit Wasser, Alkoholen, Mercaptanen und Aminen führen nur im Falle der primären aromatischen Amine und Wasser zu neuen Produkten 100 bzw. 90:

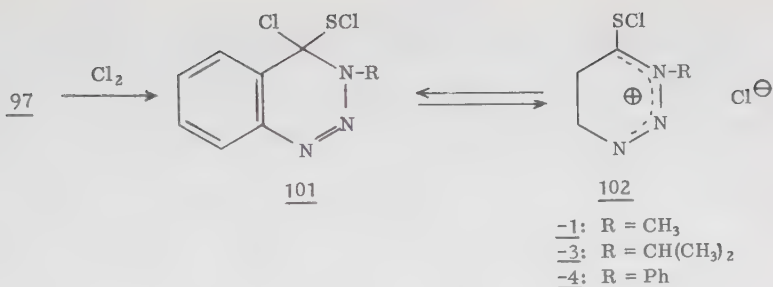


- 1: Ar = Ph, R = CH<sub>3</sub>
- 2: Ar = Ph, R = Ph
- 3: Ar = m-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = CH<sub>3</sub>
- 4: Ar = Ph, R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

In den übrigen Fällen werden die Thione 97 zurückerhalten.

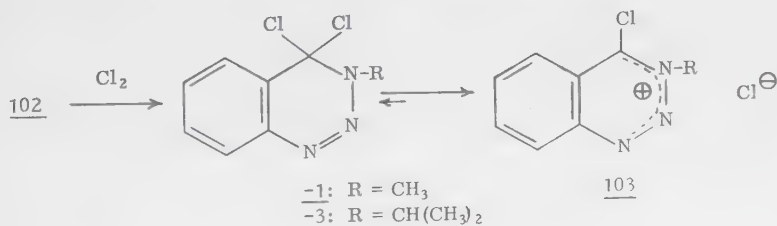
#### 2.5.7 Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazinen (97) mit elementarem Chlor

Werden die Lösungen von 97-1, 97-3 und 97-4 in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur jeweils mit äquimolekularen Mengen von in CCl<sub>4</sub> gelöstem Chlor versetzt, so fallen augenblicklich gelbe Niederschläge aus. Nach den Elementaranalysen handelt es sich um 101 bzw. 102. Den IR-Spektren sind keine Hinweise auf ringoffene Strukturen zu entnehmen.



Bei Einleiten von weiterem Chlor klumpt 102 zu einem undefinierbaren schwefelhaltigen Harz zusammen, während die Chloraddukte 102-1 und 102-3 allmählich farblos werden. Die neuen Reaktionsprodukte enthalten keinen Schwefel mehr und entwickeln in festem Zustand an der Luft Chlorwasserstoff. Bei den Hydrolyseprodukten handelt es sich nach den Mischschmelzproben und IR-Spektren um die 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazine 90-1 und 90-3.

Die Eigenschaften der aus 102 erhaltenen neuen Chlorverbindungen, insbesondere die Hydrolyseempfindlichkeit, stehen im Einklang mit der Struktur 103.



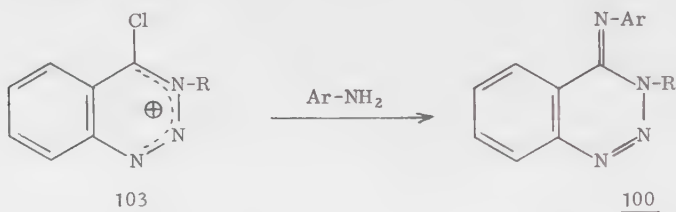
#### 2.5.7.1 Reaktionen der Chlorverbindungen 103 mit Nukleophilen

Beispiele aus der Literatur zeigen (Lit. 43), daß Amidchloride mit vielen Nukleophilen unter Bildung von Substitutionsprodukten reagieren.

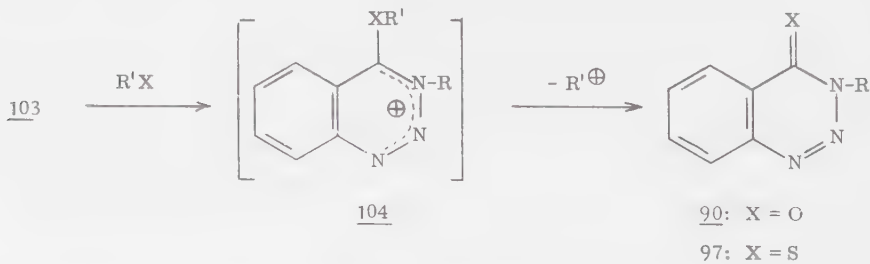
Das Ziel der folgenden Versuche war es, einerseits den Strukturvorschlag 103 für die hergestellten Chlorverbindungen durch ihre Reaktionen zu erhärten und andererseits die bisher unzugänglichen Orthoderivate 81 (vgl. S. 39) der 3-Alkyl-3,4-dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazine 90 zu synthetisieren.

### 2.5.7.2 Reaktionen der Chlorverbindungen mit Aminen, Mercaptanen und Alkoholen

Werden Suspensionen der Chloride 103-1 und 103-3 in trockenem Tetrachlorkohlenstoff langsam mit dem dreifachen der äquimolekularen Menge primärer aromatischer Amine versetzt, so färbt sich die anfangs farblose heterogene Reaktionsmischung gelb. Nach Abtrennung der farblosen Niederschläge (Aminhydrochloride) kristallisieren beim Einengen der Lösungen gelbe Produkte aus. Wie Vergleiche der IR-Spektren ergeben, sind diese mit den bereits auf anderem Wege hergestellten Iminoverbindungen 100 identisch (vgl. Seite 44):

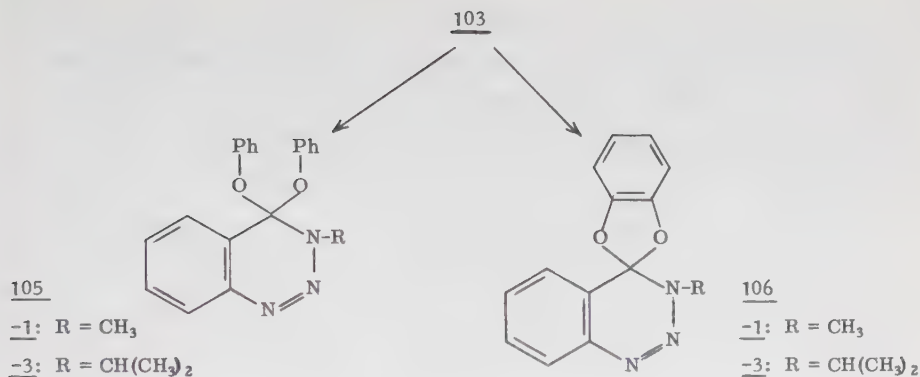


Umsetzungsversuche der Chlorverbindungen 103-1 und 103-3 mit Alkoholen und Mercaptanen ergaben nicht die erwarteten Substitutionsprodukte des Typs 81. Nach Aufarbeitung der Reaktionsansätze konnten jeweils nur die 3-Alkyl-3,4-dihydro-4-oxo- bzw. die 3-Alkyl-3,4-dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazine 90 und 97 wiedergewonnen werden, die sich durch Entalkylierung von 104 folgendermaßen gebildet haben:



Als Produkte der Umsetzungen von 103-1 und 103-3 mit Phenol bzw. Brenzcatechin konnten schließlich Verbindungen erhalten werden, die in ihrer Struktur dem Verbindungstyp 81 mit gesättigtem C-Atom in 4-Stellung entsprachen.

Die Strukturvorschläge 105 und 106 werden durch die Analysenwerte und die spektroskopischen Daten gestützt.



### 2.5.8 Thermolyse der Acetale 105 und 106 in Gegenwart von Heterokumulenen

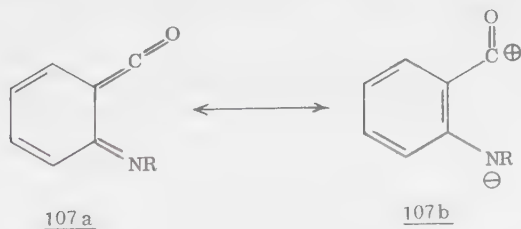
Lehmann (Lit. 39) konnte zeigen, daß sich Phenylisocyanat und Phenylsenföl an o-Chinonmethidimine addieren lassen.

Es wurde deshalb — allerdings vergeblich — versucht, die Stickstoffabspaltung und Valenzisomerisierung aus 105 und 106 gebildeten o-Chinonmethidimine mit Heterokumulenen abzufangen. Beim Erhitzen von 105 und 106 mit einem Überschuß von Diphenylketen bzw. Benzolsulfonylisocyanat waren zwar lebhaft Gasentwicklungen unter Dunkelfärbung der Reaktionsansätze zu beobachten. Aus den teerigen Produkten ließen sich jedoch keine Cycloadditionsprodukte 86 isolieren.

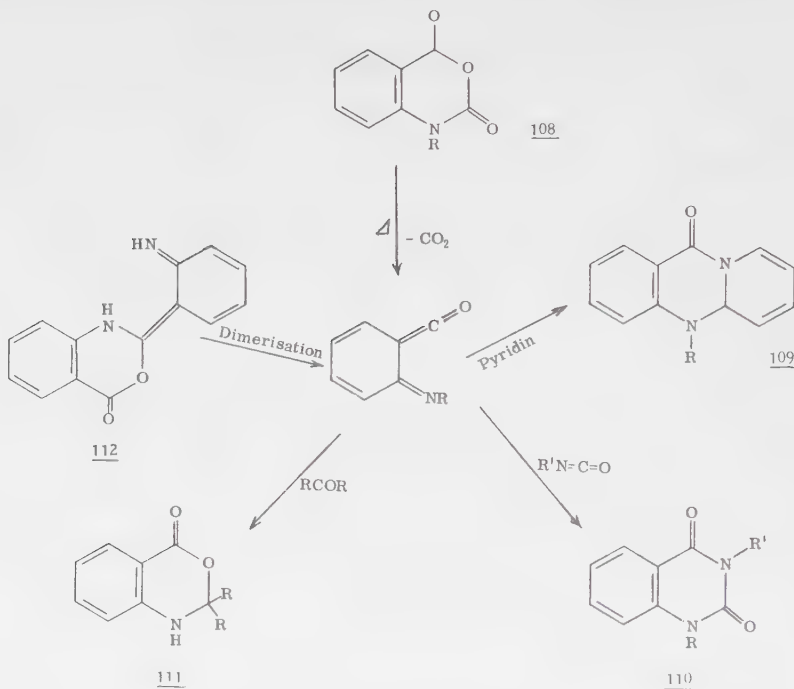
Nach UV-Bestrahlung der Reaktionsansätze in benzolischer Lösung mit Hilfe einer Quecksilberdampf-Lampe konnten die Ausgangsverbindungen unverändert zurückgewonnen werden.

### 2.6 o-Chinoide Iminoketene als reaktive Zwischenstufen bei der Thermolyse von Benzotriazinonen (90)

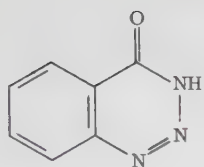
o-Chinoide Iminoketene sind durch die beiden Grenzformeln 107a und 107b zu beschreiben.



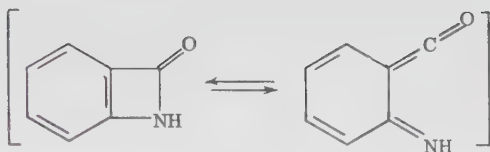
Zwischenstufen mit dieser Struktur konnten, wie verschiedene Autoren (Lit. 4, 39) zeigten, bei der thermischen Zersetzung von Isatosäureanhydriden 108 in Gegenwart von Dienophilien durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden. Das folgende Schema gibt die wichtigsten Umsetzungen, ausgehend von Isatosäureanhydriden, wieder.



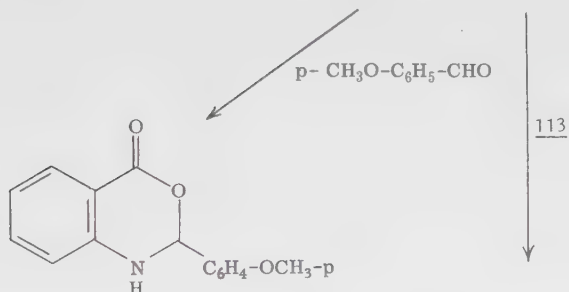
o-Chinoide Iminoketene als Valenzisomerisierungsprodukte eines intermediären Benzazetinons 113 treten nach Crabtree, Smalley und Suschitzky (Lit. 47) auch bei der Thermolyse des 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazins 90-5 auf. Den Autoren gelang der Nachweis von 113 sowohl durch Cycloaddition von p-Methoxybenzaldehyd zu 114 als auch durch Isolierung des Dimerisationsprodukts 115.



90-5



113

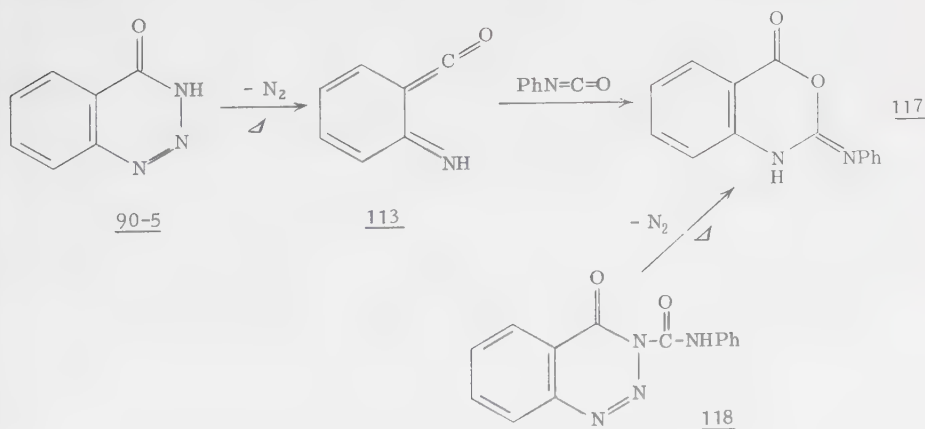


114

115 (= 112)

Herlinger (Lit. 48) pyrolysierte 90-5 in Gegenwart von Phenylisocyanat und erhielt dabei das 1,2-Dihydro-2-phenyl-imino-4H-benz-1,3-oxazin-4-on 117.

Es ist bemerkenswert, daß der Ringschluß im angenommenen dipolaren Zwischenprodukt 116 über den Sauerstoff des negativen Dipolendes zu 117 erfolgt.

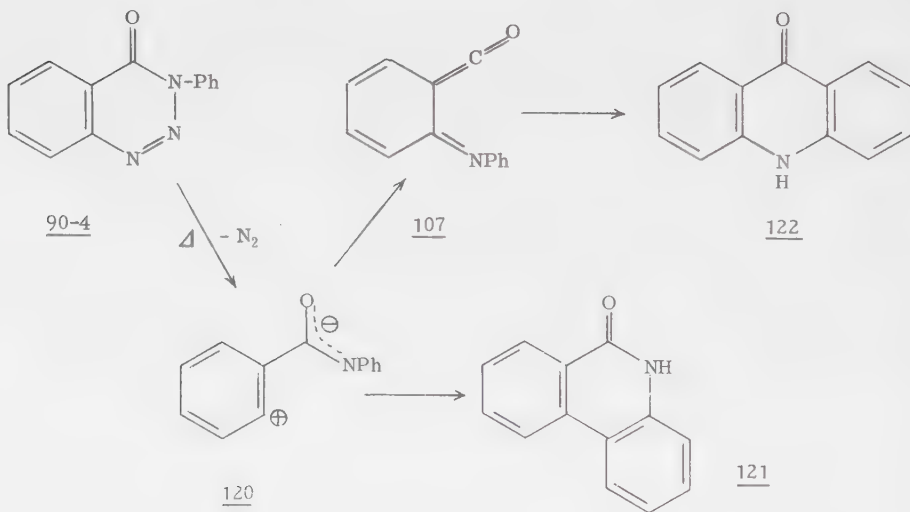


Im Gegensatz dazu findet Lehmann (Lit. 39) bei der Thermolyse von Isatosäureanhydriden in Gegenwart von Isocyanaten als Reaktionsprodukte ausschließlich Chinazolin-2,4-dione 110.

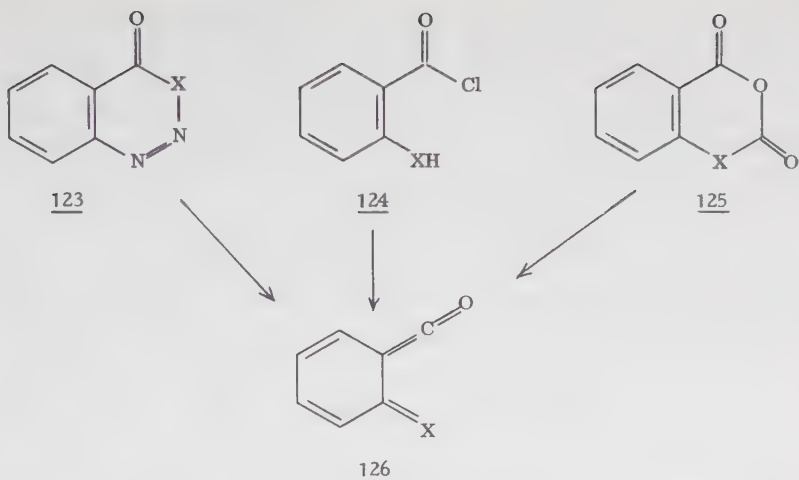
Crabtree, Smalley und Suschitzky (Lit. 47) pyrolysierten das 3(N-Phenyl-carbamoyl)-3,4-dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazin 118 und erhielten ebenfalls 117.

Die von Herlinger (Lit. 48) gefundene Reaktion könnte deshalb auch über 118 ablaufen.

Hey, Rees und Todd (Lit. 49) isolierten nach der Thermolyse des 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazins 90-4 in Paraffin neben Phenanthridon 121 auch Acridon 122, dessen Bildung nur aus der Iminoketenzwischenstufe 107 verständlich ist.



Zusammenfassend läßt sich damit sagen, daß man durch Eliminierung von  $CO_2$ ,  $HCl$  oder  $N_2$  aus 123, 124 bzw. 125 zu den chinoiden Systemen 126 gelangen kann.

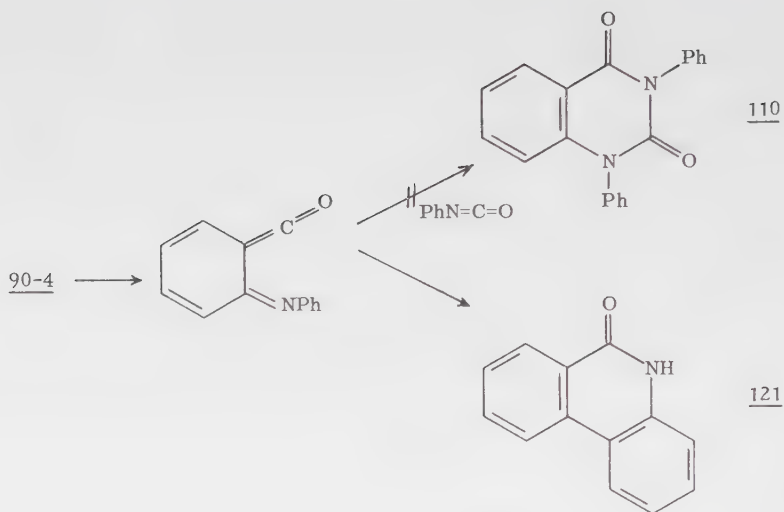


Die im folgenden Teil der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen sollten prüfen, ob auch bei Thermolysen von 3-substituierten Benzotriazinonen, -thionen und -imininen Zwischenstufen der Struktur 126 auftreten. Ihr Nachweis sollte durch Abfangreaktionen mit Heterokumulenen geführt werden.

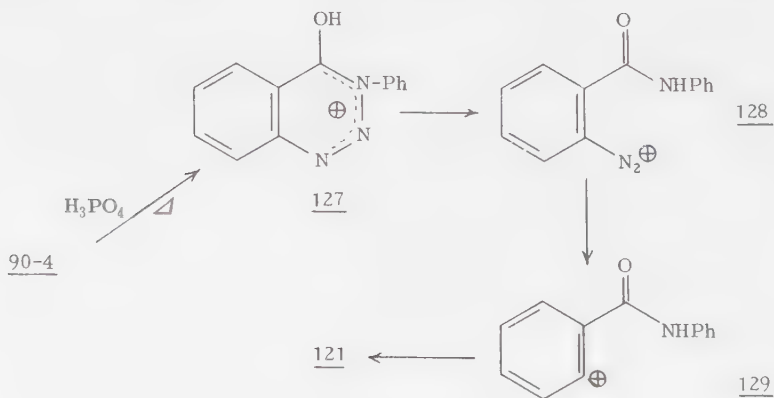
#### 2.6.1 Thermolyse von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen (90) in Gegenwart von Phenylisocyanat

In siedendem Phenylisocyanat blieben 3-substituierte 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazine 90 unverändert.

Die Pyrolyse von 90-4 in siedendem Diphenyläther (260°C) in Gegenwart eines Überschusses von Phenylisocyanat erbrachte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Ansatzes (Kieselgel/Essigester) nicht das Cycloaddukt 110, sondern lediglich Phenanthridon 121. Acridon 122 war nicht nachzuweisen. Dieses Ergebnis läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:



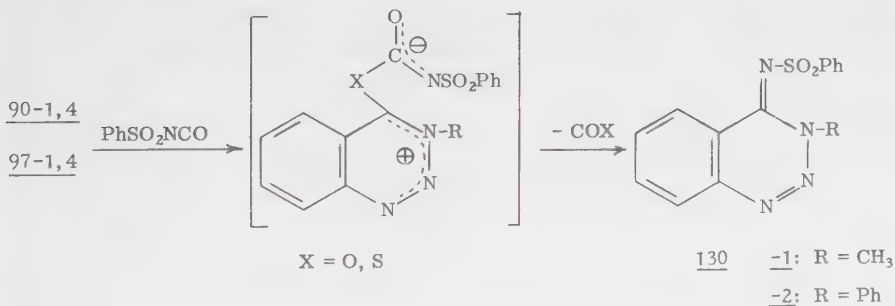
Gibson (Lit. 45) pyrolysierte 90-4 in sirupöser Phosphorsäure und erhielt dabei ebenfalls kein Acridon. Der Autor diskutiert als Reaktionsmechanismus eine reversible Ringspaltung der protonierten Verbindung 127 zwischen N-2 und N3- zum Diazonium-Ion 128, das unter Stickstoffabspaltung nicht zum Benzazetinin valenzisomerisiert, sondern sich durch eine intramolekulare elektrophile aromatische Substitution zu 121 stabilisiert.



## 2.6.2 Reaktionen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo- und -4-thio-benzo-1,2,3-triazinen (90, 97) mit Benzolsulfonylisocyanat

Die Umsetzungen der Benzotriazine 90-1 und 90-4 in überschüssigem, siedendem Benzolsulfonylisocyanat führten in heftigen, unkontrollierbaren Reaktionen unter stürmischen Gasentwicklungen zu schwarzen Teeren aus denen definierte Verbindungen nicht zu isolieren waren. Wurden die Reaktionskomponenten jedoch unter Feuchtheitsausschluß in Benzol zum Sieden erhitzt, so setzte dabei lebhaftes Kohlendioxid-Entwicklung ein. Nach deren Beendigung kristallisierten beim Abkühlen der Reaktionsmischungen jeweils farblose Verbindungen. Die Elementaranalysen der Reaktionsprodukte passen auf 3-substituierte 3,4-Dihydro-4-benzolsulfonylimino-benzo-1,2,3-triazine 130. Auch die IR- und NMR-Spektren stehen mit dieser Struktur im Einklang.

Die Umsetzungen der 4-Thio-Analogen 97-1 und 97-4 mit Benzolsulfonylisocyanat unter ähnlichen Reaktionsbedingungen führten unter Kohlenoxysulfid-Abspaltungen zu identischen Produkten 130:

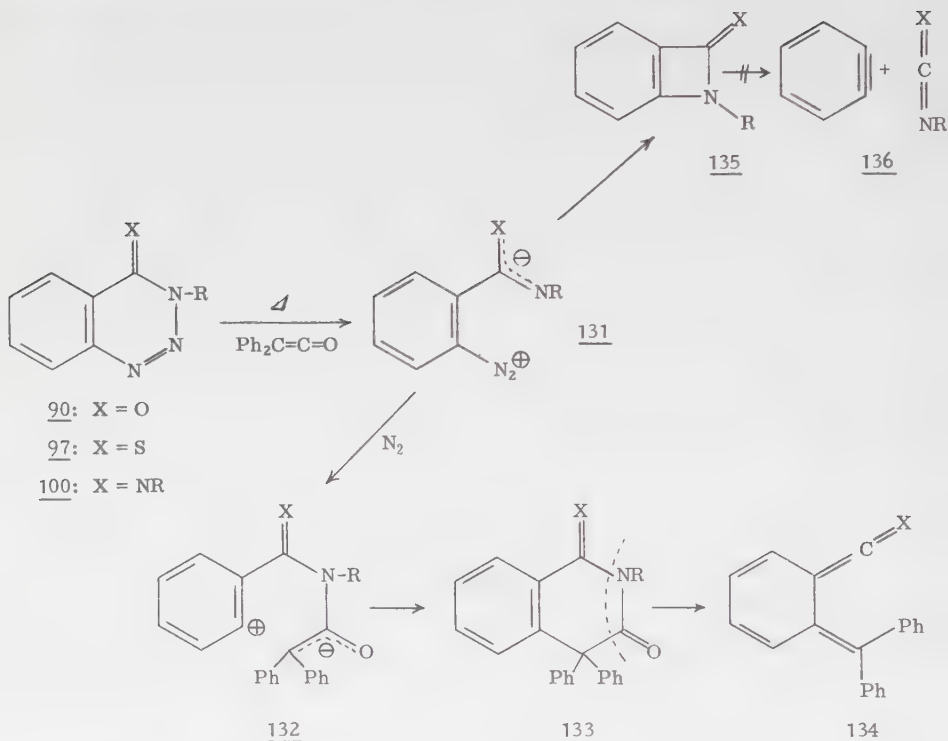


## 2.6.3 Thermolysen von 3-substituierten 3,4-Dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazinen (90) und deren 4-Thio- (97) bzw. 4-Imino-Analogen (100) in Gegenwart von Diphenylketen

Die Versuche zur Thermolyse obengenannter Verbindungen in Gegenwart von Diphenylketen führten in keinem Falle zu definierten Verbindungen. Insbesondere konnten aus den durchwegs angefallenen Teeren keine Cycloadditionsprodukte von Diphenylketen an die Iminoketen-Zwischenstufen isoliert werden. Die Umsetzungen zeichneten sich jedoch durch folgende Besonderheit aus:

Bei den Zersetzungsreaktionen entstanden Isocyanate.

Dieser Befund ist nach folgendem Reaktionsschema verständlich:



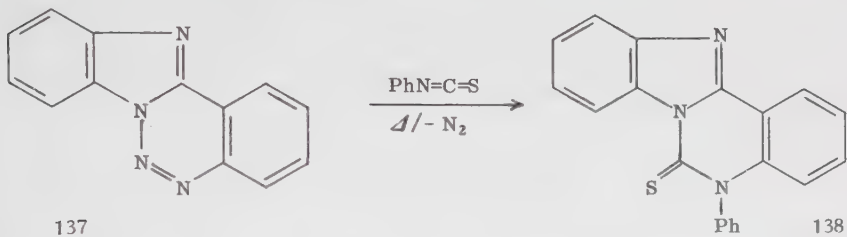
Für die Isocyanat-Abspaltung kommt vor allem die Struktur 133 in Betracht. Der in der weiteren Reaktionsfolge zu erwartenden reaktiven Zwischenstufe 134 stehen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten offen, die zur Unübersichtlichkeit des Gesamtablaufs entscheidend beitragen dürften.

Die Fragmentierung von 135 in Dehydrobenzol und ein Heterokumulen, in Analogie zum über ein  $\beta$ -Lacton verlaufenden Zerfall des Benzoldiazoniumcarboxylats (Lit. 50) kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da bei den Thermolysenreaktionen von 90, 97 und 100 ausschließlich Isocyanate ( $\text{X} = \text{O}$ ) entstehen.

Die Mißerfolge, bei Thermolysen von 3-substituierten Benzo-1,2,3-triazin-Derivaten in Gegenwart von Heterokumulenen Iminoketen-Zwischenstufen durch Abfangreaktionen nachzuweisen, sind als Hinweise dafür zu werten, daß sich die Bildung von Benzazetinoenen und ihre Valenzisomerisierung zu Iminoketenen relativ langsam vollzieht.

Eine nach Abschluß dieser Untersuchungen erschienene Veröffentlichung ist eine Stütze für das Auftreten von zwitterionischen Zwischenstufen mit Diazonium-Struktur.

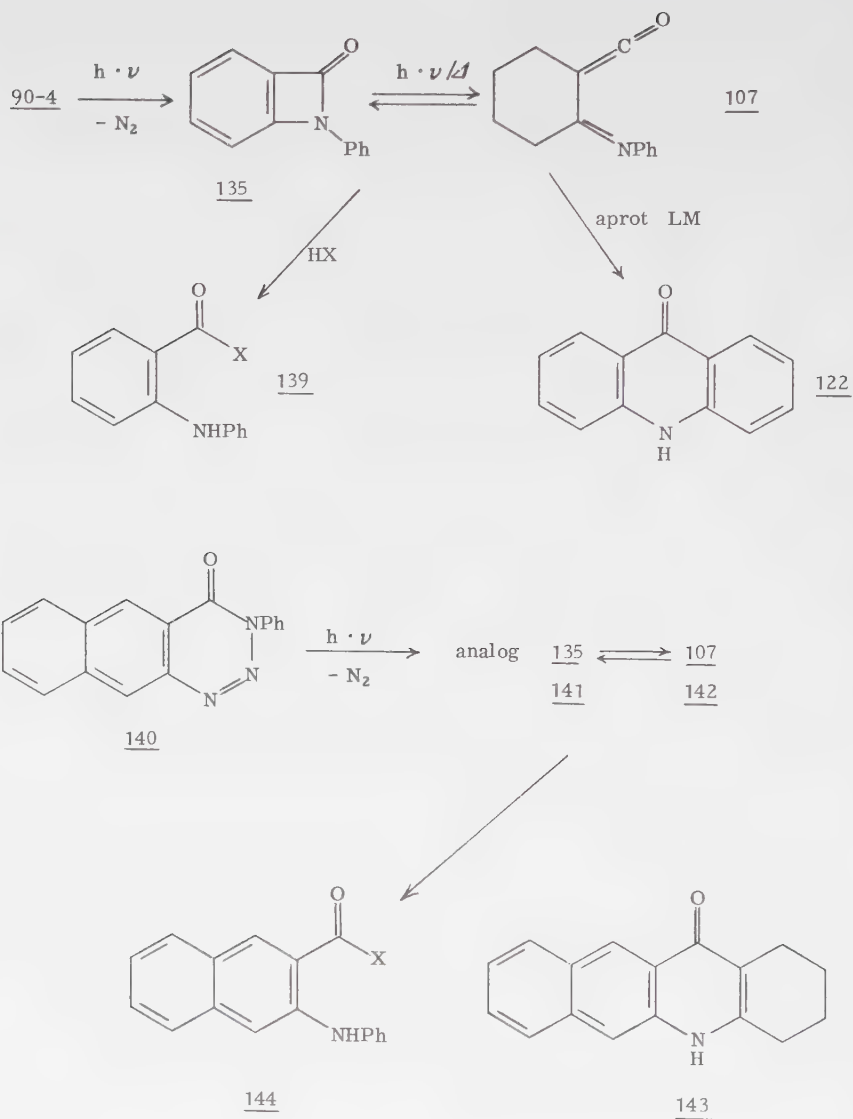
Spektor und Joullie (Lit. 51) erhielten bei der Zersetzung des Benzimidazo(1,2-c)-benzo-1,2,3-triazins 137 in Gegenwart von Phenylsenföl das 5-Phenyl-benzimidazo(1,2-c)-chinazolin-6-(5H)-thion 138.



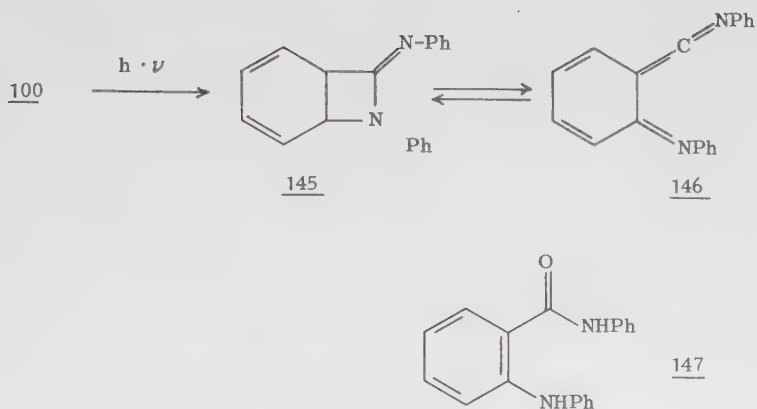
Die erfolgreichen Abfangreaktionen von Iminoketen-Zwischenstufen mit Heterokumulenen bei Thermolysen von Isatosäureanhydriden (vgl. S.48) sind verständlich, wenn man berücksichtigt, daß es zur Ausbildung der Iminoketen-Zwischenstufen in diesen Fällen keiner Ringschlußreaktionen und keiner Valenzisomerisierungen bedarf.

## 2.7 N,N-Diphenyl-benzazetinonimin (145) als reaktives Zwischenprodukt bei der Photolyse des 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-phenylimino-benzo-1,2,3-triazins

Ege (Lit. 52) und Burgess und Milne (Lit. 53) isolierten bei der Photolyse des 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazins 90-4 in Anwesenheit verschiedener Nukleophile Derivate 139 der N-Phenylanthranilsäure. Die Reaktionen verlaufen nach Angabe der Autoren über das in Lösung längere Zeit beständige Benzazetinon 135 (Lit. 54), das einerseits in Gegenwart von Nukleophilen den  $\beta$ -Lactamring zu 139 öffnet und andererseits in aprotischen Lösungsmitteln über die valenzisomere Ketenform 107 Acridon (122) ergibt. Dieser Reaktionsmechanismus wurde von Ege (Lit. 55) anhand der Reaktion des durch Photolyse von 140 in Substanz hergestellten Naphthazetinons 141 bestätigt.



Es wurde nun versucht, dieses Syntheseprinzip auf das 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-phenylimino-benzo-1,2,3-triazin 100 zu übertragen.



Die notwendige säulenchromatographische Aufarbeitung der Photolyseansätze von 100 nach 3-4stündiger Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdruckdampflampe (Hanau Q 81) erbrachte neben wenig unumgesetztem Ausgangsmaterial 100 das N-Phenyl-anthranilsäureanilid 147. Dieses ist als Folgeprodukt der Reaktion von 145 oder 146 mit Wasser zu verstehen.



### 3 Experimenteller Teil

Den Damen und Herren des physikalischen und des mikroanalytischen Labors danke ich für ihre Hilfe bei der Charakterisierung der beschriebenen Verbindungen.

Ferner gilt mein Dank den Herren P.H. Kreutzer, J.W. Martin und A. Schlosser für ihre experimentelle Mitarbeit.

Zur Ermittlung der physikalischen Daten wurden die folgenden Geräte verwendet:

IR-Spektrometer 125 (Perkin-Elmer)  
NMR-Spektrometer A 60 (Varian)  
Selbstregistrierendes UV-Spektrometer  
Modell RPW 20 C (C. Zeiss)

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt, sie sind nicht korrigiert.

#### 1. 7-Diphenylmethylen-2,4-diphenyl-7H-benzo(b)pyran (6)

1,49 g (5 mMol) 1 wurden in 10 ml trockenem Benzol unter Stickstoff gelöst und unter Rühren mit 0,97 g (5 mMol) Diphenylketen versetzt. Die Reaktionsmischung erwärmte sich, wobei lebhafte Gas-Entwicklung zu beobachten war. Nach Beendigung der Gas-Entwicklung wurde mit 30 ml trockenem Äther verdünnt und anschließend die gebildeten Kristalle unter Luftabschluß abgesaugt.

Ausbeute: 2,0 g (88%), derbe, dunkelgrüne Kristalle.

Schmp. 148-150°C (umkrist. aus Benzol/Cyclohexan 1 : 1)

C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O (448,5)                      Ber. C 90,65 H 5,37

Gef. C 90,97 H 5,32

#### 2. 7-Diphenylmethyl-7-hydroxy-2,4-diphenyl-7H-benzo(b)pyran (7)

0,45 g 6 wurden in 10 ml Aceton-Wasser-Gemisch (4 : 1) gelöst und 15 Minuten stehen-gelassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben farblose Kristalle zurück.

Ausbeute: 0,46 g (ca. 100%).

Schmp. 190°C (umkrist. aus Benzol/Cyclohexan 1 : 1)

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (466,5)                      Ber. C 87,38 H 5,61

Gef. C 87,01 H 5,76

### 3. Unabhängige Synthese von (7)

2,98 g (10 mMol) 1 wurden zu einer Grignardlösung aus 4,94 g (20 mMol) Diphenylmethylbromid und 0,49 g Magnesium in 50 ml trockenem Äther gegeben und die Mischung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 2 ½ Stunden wurde der Ansatz auf Eis/Essigsäure gegossen. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Das aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) umkristallisierte Rohprodukt zeigte mit 7 keine Schmelzpunktsdepression.

Ausbeute: 2,7 g (58%).

### 4. 7-Diphenylmethyl-2,4-diphenyl-benzo(b)pyrylium-perchlorat (8)

0,45 g (1 mMol) 6 wurden bei 0° mit 1 ml 70proz. Perchlorsäure und 10 ml Acetanhydrid versetzt. Nach Zugabe von 50 ml Äther bildeten sich über Nacht gelbe Kristalle.

Ausbeute: 0,3 g (54%), gelbe Kristalle.

Schmp. 214-215°C (umkrist. aus Acetonitril/Äther 1 : 1)

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>Cl (548,9)      Ber. C 74,32 H 4,59

Gef. C 74,11 H 4,63

### 5. 7-(N-Benzolsulfonylimino)-2,4-diphenyl-7H-benzo(b)pyran (9)

2,98 g (10 mMol) 1 wurden in 25 ml trockenem Benzol gelöst und unter Rühren mit 1,83 g (10 mMol) Benzolsulfonylisocyanat versetzt. Nach Beendigung der langsamen Gas-Entwicklung kristallisierte das Produkt allmählich aus. Durch Zugabe von trockenem Äther wurde der Rest ausgefällt. Die Fällung wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,0 g (92%), rotviolette Kristalle.

Schmp. 182°C (umkrist. aus Benzol)

C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>S (437,5)      Ber. C 74,11 H 4,37 N 3,20

Gef. C 74,54 H 4,41 N 3,08

### 6. 9 aus 1 und Benzolsulfonylsenfö

Ansatz: 2,98 g (10 mMol) 1

1,99 g (10 mMol) Benzolsulfonylsenfö.

Reaktionsbedingungen wie unter 5. beschrieben.

Ausbeute: 3,8 g (87%).

7. 7-(N-Benzolsulfonylamino)-2,4-diphenyl-benzo(b)pyrylium-perchlorat (10)

0,87 g (2 mMol) 9 wurden bei 0°C in eine Mischung aus 1,5 ml 70proz. Perchlorsäure und 15 ml Acetanhydrid eingetragen. Nach Zugabe von 60 ml Äther wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt.

Ausbeute: 0,8 g (74%), gelbe Kristalle.

Schmp. 141°C (umkrist. aus Acetonitril/Äther 1:1)

$C_{27}H_{20}NO_7ClS$  (537,9)      Ber. C 59,98 H 3,72 N 2,59

Gef. C 59,73 H 3,77 N 2,40

8. 7-(N-Benzolsulfonylamino)-7-hydroxy-2,4-diphenyl-7H-benzo(b)pyran (11)

0,44 g (1 mMol) 9 wurden in 10 ml Aceton-Wasser-Gemisch (4:1) eingebracht und die Lösung 1 Stunde sich selbst überlassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte ein farbloses Produkt aus.

Ausbeute: 0,45 g (ca. 100%), farblose Blättchen.

Schmp. Zers. ab 60°C (umkrist. aus Äther)

$C_{27}H_{21}NO_4S$  (455,5)      Ber. C 71,19 H 4,64 N 3,07

Gef. C 70,98 H 4,62 N 2,45

9. Allgemeine Vorschriften zur Umsetzung der Chinone (12) mit Diphenylketen

a) Die sorgfältig getrockneten und fein zerriebenen Chinone wurden jeweils mit der 4fachen molaren Menge Diphenylketen unter trockenem Stickstoff erwärmt, bis sich homogene Lösungen bildeten und Gas-Entwicklung einsetzte. Nach Beendigung der exothermen Reaktionen wurde bis zum Erkalten der Reaktionsansätze die Stickstoffatmosphäre aufrechterhalten. Die Reaktionsmischungen wurden anschließend mit trockenem Äther zur Entfernung des überschüssigen Diphenylketens digeriert und gewaschen. Die kristallinen Chinodimethane fielen dabei durchweg analysenrein an.

b) Die getrockneten Chinone wurden in 50 ml trockenem Benzol gelöst und unter trockenem Stickstoff mit der 2fachen molaren Menge Diphenylketen unter Rühren versetzt. Nach Beendigung der Gas-Entwicklung wurde das Lösungsmittel entfernt und die jeweiligen Rückstände aus Äthanol umkristallisiert.

10. 2,5-Bisdimethylamino-tetraphenylchinodimethan (15-1)

Ansatz: 0,9 g (5 mMol) 12-1

3,9 g (20 mMol) Diphenylketen

Reaktionsbedingungen wie unter 9 a) beschrieben, Gas-Entwicklung ab 60°C.

Ausbeute: 2,6 g (93%), dunkelviolette Nadeln.

Schmp. 248°C

$C_{36}H_{34}N_2$  (494,7)

Ber. C 87,40 H 6,93 N 5,66

Gef. C 87,62 H 7,05 N 5,46

11. 2,5-Bismorpholino-tetraphenylchinodimethan (15-5)

Ansatz: 1,39 g (5 mMol) 12-5

3,9 g (20 mMol) Diphenylketen

Reaktionsbedingungen wie unter 9 a) beschrieben, Gas-Entwicklung ab 65°C.

Ausbeute: 2,6 g (90%), rote Nadeln.

Schmp. 275°C

$C_{40}H_{38}N_2O_2$  (578,7)

Ber. C 83,11 H 6,63 N 4,85

Gef. C 83,17 H 6,64 N 4,76

12. 2,5-Bisaziridino-tetraphenylchinodimethan (15-2)

Ansatz: 1,9 g (10 mMol) 12-2

7,8 g (40 mMol) Diphenylketen

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 9 a) beschrieben, Gas-Entwicklung ab 65°C.

Ausbeute: 4,5 g (92%), orange Nadeln.

Schmp. 268°C

$C_{36}H_{30}N_2$  (490,6)

Ber. C 88,20 H 6,17 N 5,71

Gef. C 88,31 H 6,15 N 5,60

13. 2,5-Bispiperidino-tetraphenylchinodimethan (15-4)

Ansatz: 1,37 g (5 mMol) 12-4

3,9 g (20 mMol) Diphenylketen

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 9 a) beschrieben, Gas-Entwicklung  
ab 50°C.

Ausbeute: 2,5 g (87%), rotorange Nadeln.

Schmp. 255°C

$C_{42}H_{42}N_2$  (574,8)                      Ber. C 87,76 H 7,36 N 4,87

Gef. C 87,83 H 7,39 N 4,93

14. 2,5-Bispyrrolidino-tetraphenylchinodimethan (15-3)

Ansatz: 1,23 g (5 mMol) 12-3

3,9 g (20 mMol) Diphenylketen

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 9 a) beschrieben, Gas-Entwicklung  
ab 50°C.

Ausbeute: 2,3 g (85%), orangefarbene Nadeln.

Schmp. 208°C

$C_{40}H_{38}N_2$  (546,7)                      Ber. C 87,91 H 7,00 N 5,13

Gef. C 87,99 H 7,02 N 4,98

15. 2,5-Bisphenylthio-tetraphenylchinodimethan (17)

Ansatz: 0,81 g (2,5 mMol) 14-1

1,9 g (10 mMol) Diphenylketen

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 9 a) beschrieben, Gas-Entwicklung  
ab 90°C.

Ausbeute: 1,3 g (83%), gelbe Nadeln.

Schmp. 189°C

$C_{44}H_{32}S_2$  (624,9)                      Ber. C 84,57 H 5,16

Gef. C 84,60 H 5,34

16. 2,5-Bisäthoxy-tetraphenylchinodimethan (16)

Ansatz: 0,98 g (5 mMol) 13-1

3,9 g (20 mMol) Diphenylketen

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 9a) beschrieben, CO<sub>2</sub>-Entwicklung ab 100°C.

Ausbeute: 2,3 g (93%), gelbe Nadeln.

Schmp. 213°C (Zers.)

C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> (496,6)

Ber. C 87,06 H 6,49

Gef. C 87,21 H 6,41

17. Cyclohexan-1,4-bisdiphenylmethylen-3,6-bisdimethyl-iminium-2,5-bis-  
(N-benzolsulfonyl-carboxamidat) (24)

Ansatz: 2,47 g (5 mMol) 15-1

1,83 g (10 mMol) Benzolsulfonylisocyanat

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 21. beschrieben.

Ausbeute: 4,15 g (97%), hellgelbes Kristallpulver.

Schmp. 150°C (Zers.)

C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (861,1)

Ber. C 69,73 H 5,15 N 6,51

Gef. C 70,01 H 5,20 N 6,80

18. Cyclohexan-1,4-bisdiphenylmethylen-3,6-bisdimethyl-iminium-2,5-bis-  
(N-tosyl-thiocarboxamidat) (25)

Ansatz: 2,47 g (5 mMol) 15-1

2,1 g (10 mMol) Tosylsenföl

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 21. beschrieben.

Ausbeute: 4,5 g (98%), gelbes Kristallpulver.

Schmp. 152°C (zers.)

C<sub>52</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (921,3)

Ber. C 67,79 H 5,26 N 6,09

Gef. C 67,91 H 5,61 N 6,28

19. 2-Dimethylamino-9,9-diphenyl-1,4-naphthochinonmethid (32-1)

Ansatz: 1,0 g (5 mMol) 31-1

1,9 g (10 mMol) Diphenylketen

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 9. beschrieben, CO<sub>2</sub>-Entwicklung bereits bei Zimmertemperatur.

Ausbeute: 1,4 g (80%), rote Kristalle.

Schmp. 145°C

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NO (351,5)                      Ber. C 85,42 H 6,02 N 3,99

Gef. C 85,56 H 5,98 N 3,71

20. 2-Dimethylamino-tetraphenyl-1,4-naphthochinodimethan (33)

Ansatz: 1,0 g (5 mMol) 31-1

3,9 g (20 mMol) Diphenylketen

Reaktionsbedingungen wie unter 9a) beschrieben, CO<sub>2</sub>-Entwicklung ab 120°C. Der mit trockenem Äther digerierte Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,4 g (54%), orange Kristalle.

Schmp. 262°C

C<sub>38</sub>H<sub>31</sub>N (501,6)                      Ber. C 90,90 H 6,30 N 2,79

Gef. C 91,03 H 6,41 N 2,55

21. Cyclohexan-1,4-dioxo-2,5-bisdimethyliminium-3,6-bis-(N-tosylcarboxamidat) (44-1)

0,9 g (5 mMol) 12-1 wurde in 20 ml trockenem Benzol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 2,0 g (10 mMol) Tosylisocyanat in 10 ml Benzol versetzt. Der schwerlösliche Dipol schied sich spontan aus der Reaktionsmischung ab. Das hellgelbe Addukt wurde abgesaugt und mit trockenem Benzol und Äther nachgewaschen.

Ausbeute: 2,9 g (97%), hellgelbes Kristallpulver.

Schmp. 165°C (Zers.)

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (588,7)                      Ber. C 53,05 H 4,79 N 9,53

Gef. C 53,21 H 4,78 N 9,48

22. 2,5-Bisdimethylamino-3,6-bis-(N-tosylcarbamoyl)-1,4-benzochinon (46-1)

0,6 g (1 mMol) 44-1 wurden in 10 ml Acetonitril aufgeschlämmt. 44-1 ging unter Rühren alsbald in Lösung. Nach kurzer Zeit fielen aus der Lösung gelbe Kristalle aus. Durch Verdampfen des Lösungsmittels konnte das Produkt quantitativ gewonnen werden.

Ausbeute: 0,6 g (100%), gelbe Nadeln.

Schmp. 184°C (umkrist. aus Äthanol)

|                                 |      |         |        |        |
|---------------------------------|------|---------|--------|--------|
| $C_{26}H_{28}N_4O_6S_2$ (588,7) | Ber. | C 53,05 | H 4,79 | N 9,53 |
|                                 | Gef. | C 53,21 | H 4,80 | N 9,60 |

23. 4,9-Dihydroxy-2,7-dioxo-5,10-diäthoxy-1,6-di-(N,N'-toxyl)-azatricyclo(6,2,0,0)deca-3,8-dien (48)

0,98 g (5 mMol) 13-1 wurden mit 2,0 g (10 mMol) Tosylisocyanat in 50 ml trockenem Benzol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der anfangs homogenen Reaktionsmischung schied sich allmählich ein farbloses, kristallines Produkt ab.

Ausbeute: 2,7 g (92%), farblose Nadeln.

Schmp. 196°C (umkrist. aus Äthanol)

|                                    |      |         |        |        |
|------------------------------------|------|---------|--------|--------|
| $C_{26}H_{26}N_2O_{10}S_2$ (590,7) | Ber. | C 52,87 | H 4,43 | N 4,75 |
|                                    | Gef. | C 52,50 | H 4,11 | N 4,58 |

24. Cyclohexan-1,4-dioxo-2,5-bisdimethyliminium-3,6-bis-(N-tosyl-thiocarboxamidat) (52)

Ansatz: 0,9 g (5 mMol) 12-1

2,1 g (10 mMol) Tosylsenfö

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 21. beschrieben.

Ausbeute: 2,8 g (92%), gelbes Kristallpulver.

Schmp. 140°C (Zers.)

|                                 |      |         |        |        |
|---------------------------------|------|---------|--------|--------|
| $C_{26}H_{28}N_4O_6S_4$ (620,8) | Ber. | C 50,30 | H 4,54 | N 9,03 |
|                                 | Gef. | C 50,56 | H 4,77 | N 8,71 |

25. 2,5-Bisdimethylamino-3,6-bis-(N-tosyl-thiocarbamoyl)-1,4-benzochinon (53)

Ansatz: 0,61 g (1 mMol) 52

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 22. beschrieben.

Ausbeute: 0,6 g (98%), gelbe Nadeln.

Schmp.  $110^{\circ}\text{C}$  (umkrist. aus Äthanol)
$$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4 \text{ (620,8)} \quad \text{Ber. C 50,30 H 4,54 N 9,03}$$

Gef. C 50,32 H 4,53 N 8,93

26. 2-Dimethylamino-3-(N-tosyl-carbamoyl)-1,4-naphthochinon (54)

1,8g (10 mMol) 31-1 wurden in 15 ml trockenem Benzol gelöst und mit der Lösung von 2,0g (10 mMol) Tosylisocyanat in 10 ml trockenem Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Zimmertemperatur über Nacht sich selbst überlassen. Die dünn-schichtchromatographische Untersuchung einer Probe der Reaktionsmischung nach ca. 14 Stunden ergab keine Hinweise auf unumgesetztes Ausgangschinon. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,1 g (83%), gelbe Nadeln.

Schmp.  $173^{\circ}\text{C}$  (umkrist. aus Äthanol)
$$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} \text{ (398,5)} \quad \text{Ber.} \quad \text{C } 60,28 \quad \text{H } 4,56 \quad \text{N } 7,03$$

Gef. C 59,81 H 4,86 N 6,92

## 27. 2-Dimethylamino-N-tosyl-1,4-naphthochinonimin (55)

1,8g (10 mMol) 31-1 wurden in 15 ml trockenem Benzol gelöst, mit 2,0g (10 mMol) Tosylisocyanat versetzt und die Mischung am Rückfluß 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung fiel ein rotes, kristallines Produkt an, das aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2,9 g (82%), rote Kristalle.

Schmp.  $186^{\circ}\text{C}$  (umkrist. aus Äthanol)
$$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} \text{ (354,4)} \quad \text{Ber.} \quad \text{C } 64,38 \quad \text{H } 5,12 \quad \text{N } 7,90$$

Gef. C 64,51 H 5,16 N 7,79

28. 4-Dimethylamino-6-phenyl-3-benzolsulfonyl-3,4-dihydrooxazinon-(2) (70-1)

1,75 g (10 mMol) 68-1 wurden in 40 ml trockenem Benzol gelöst. Nach Zugabe von 1,83 g (10 mMol) Benzolsulfonylisocyanat unter Rühren bei Zimmertemperatur kristallisierte ein farbloses Produkt.

Ausbeute: 3,2 g (89%), farblose Nadeln.

Schmp. 120°C (Zers.) (umkrist. aus Äthanol)

|                               |                            |
|-------------------------------|----------------------------|
| $C_{18}H_{18}N_2O_4S$ (358,4) | Ber. C 60,32 H 5,06 N 7,82 |
|                               | Gef. C 60,14 H 5,22 N 7,67 |

29. 4-Morpholino-6-phenyl-3-benzolsulfonyl-3,4-dihydrooxazinon-(2) (70-2)

Ansatz: 2,2 g (10 mMol) 68-2

1,83 g (10 mMol) Benzolsulfonylisocyanat

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 28. beschrieben.

Ausbeute: 3,6 g (90%), farblose Nadeln.

Schmp. 130-131°C (Zers.) (umkrist. aus Äthanol)

|                               |                            |
|-------------------------------|----------------------------|
| $C_{20}H_{20}N_2O_5S$ (400,5) | Ber. C 59,98 H 5,04 N 7,00 |
|                               | Gef. C 60,17 H 5,02 N 6,75 |

30. 1-Morpholino-3-phenyl-3-benzolsulfonylimino-propen-(1) (72-2)

0,4 g (1 mMol) 70-2 wurden im Reagenzglas in ein auf 150°C erhitztes Ölbad getaucht und bis zur Beendigung der Gas-Entwicklung diesen Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Beim Abkühlen kristallisierte die gelbe Schmelze durch.

Ausbeute: quantitativ, hellgelbe Kristalle.

Schmp. 147°C (umkrist. aus Äthanol)

|                               |                            |
|-------------------------------|----------------------------|
| $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ (356,5) | Ber. C 64,02 H 5,66 N 7,86 |
|                               | Gef. C 64,08 H 5,49 N 7,53 |

31. Addukt aus 3-Äthyl-3,4-dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazin und  $SbCl_5$  (95)

175 g (10 mMol) 90-2 wurden in 15 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und bei 0°C unter Rühren mit 2,99 g (10 mMol) Antimonpentachlorid versetzt. Das ausgefallene,

farblose Produkt wurde abgesaugt und mit trockenem Methylenchlorid nachgewaschen.

Ausbeute: 4,3 g (91%), farblose, hygroskopische Kristalle.

Schmp. 111°C (Zers.)

$C_9H_9N_3O \cdot SbCl_5$  (474,2) Ber. C 22,81 H 1,91 N 8,87

Gef. C 22,67 H 1,79 N 8,56

32. Addukt aus 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-oxo-benzo-1,2,3-triazin und  $SbCl_5$  (94)

Ansatz: 2,23 g (10 mMol) 90-4

2,99 g (10 mMol) Antimonpentachlorid

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 31. beschrieben.

Ausbeute: 4,6 g (88%), farblose Kristalle.

Schmp. 109-110°C (Zers.)

$C_{13}H_9N_3O \cdot SbCl_5$  (522,2) Ber. C 29,82 H 1,73 N 8,03

Gef. C 29,64 H 1,84 N 7,82

33. Bis-(3-methyl-4-thia-benzo-1,2,3-triazinium)-sulfondichlorid (99-1)

Zur Lösung von 1,77 g (10 mMol) 97-1 in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden 0,67 g (5 mMol) Sulfurylchlorid gegeben. Nach kurzer Zeit fiel ein voluminöser, orange-farbener Niederschlag aus, der mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen wurde.

Ausbeute: quantitativ, gelborange, verfilzte Nadeln.

Schmp. ab 73°C allmähliche Zersetzung

$C_{16}H_{14}N_6O_2S_3Cl_2$  (489,4) Ber. C 39,47 H 2,88 N 17,17

Gef. C 38,99 H 2,67 N 17,02

34. 3-Methyl-3,4-dihydro-4-phenylimino-benzo-1,2,3-triazin (100-1)

Zur Suspension von 2,45 g (5 mMol) 99-1 in 30 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Rühren 1,4 g (15 mMol) Anilin, in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zugegeben. Nach Abtrennung der farblosen Fällung kristallisierte beim Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs ein gelbes Produkt.

Ausbeute: 0,9 g (76%), gelbe Nadeln.

Schmp. 134°C (umkrist. aus Äthanol)

|                           |      |   |       |   |      |   |       |
|---------------------------|------|---|-------|---|------|---|-------|
| $C_{14}H_{12}N_4$ (236,3) | Ber. | C | 70,87 | H | 5,52 | N | 23,61 |
|                           | Gef. | C | 71,12 | H | 5,33 | N | 23,41 |

35. 3-Methyl-3,4-dihydro-4-(3-methoxy-phenylimino)-benzo-1,2,3-triazin (100-3)

Ansatz: 1,8 g (10 mMol) 97-1

0,67 g (5 mMol) Sulfurylchlorid

3,69 g (30 mMol) m-Anisidin

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 33. und 34. beschrieben.

Ausbeute: 1,7 g (64%), gelbe Nadeln.

Schmp. 137°C (umkrist. aus Äthanol)

|                            |      |   |       |   |      |   |       |
|----------------------------|------|---|-------|---|------|---|-------|
| $C_{15}H_{14}N_4O$ (266,3) | Ber. | C | 67,67 | H | 5,30 | N | 21,04 |
|                            | Gef. | C | 67,62 | H | 5,32 | N | 21,00 |

36. Bis-(3-phenyl-4-thia-benzo-1,2,3-triazinium)-sulfondichlorid (99-4)

Ansatz: 2,4 g (10 mMol) 97-4

0,67 g (5 mMol) Sulfurylchlorid

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 33 beschrieben.

Ausbeute: quantitativ, orange, verfilzte Nadeln.

Schmp. allmähliche Zersetzung ab 62°C

|                                     |      |   |       |   |      |   |       |
|-------------------------------------|------|---|-------|---|------|---|-------|
| $C_{26}H_{18}N_6O_2S_3Cl_2$ (613,5) | Ber. | C | 50,91 | H | 2,96 | N | 13,70 |
|                                     | Gef. | C | 50,55 | H | 2,87 | N | 13,43 |

37. 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-phenylimino-benzo-1,2,3-triazin (100-2)

Ansatz: 2,4 g (10 mMol) 97-4

0,67 g (5 mMol) Sulfurylchlorid

2,8 g (15 mMol) Anilin

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 33. und 34. beschrieben. Der Eingungsrückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,3 g (45%), gelbe Prismen.

Schmp. 143°C (umkrist. aus Methanol)

|                           |      |         |        |         |
|---------------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{19}H_{14}N_4$ (298,4) | Ber. | C 76,48 | H 4,73 | N 18,78 |
|                           | Gef. | C 77,00 | H 4,67 | N 18,85 |

38. 3-Isopropyl-3,4-dihydro-4-phenylimino-benzo-1,2,3-triazin (100-4)

Ansatz: 1 g (5 mMol) 97-3

0,38 g (2,5 mMol) Sulfurylchlorid

1,4 g (15 mMol) Anilin

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 33. und 34. beschrieben. Einengungs-  
rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,9 g (68%), gelbe Nadeln.

Schmp. 78°C (umkrist. aus Äthanol)

|                           |      |         |        |         |
|---------------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{16}H_{16}N_4$ (264,3) | Ber. | C 72,70 | H 6,10 | N 21,20 |
|                           | Gef. | C 72,69 | H 6,19 | N 21,37 |

39. 3-Methyl-3,4-dihydro-4-bisphenoxy-benzo-1,2,3-triazin (105-1)

Die Lösung von 0,9 g (5 mMol) des Triazins 97-1 in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlen-  
stoff wurde mit 0,7 g Chlor, in 25 ml  $CCl_4$  gelöst, versetzt. Dabei schied sich das Chlor-  
ierungsprodukt als farbloser Niederschlag aus der Reaktionsmischung ab. Nach Zugabe  
von 0,9 g (10 mMol) Phenol und 1,1 g Träthylamin, in 25 ml  $CCl_4$  gelöst, wurde eine  
Stunde gerührt, vom ausgefallenen Hydrochlorid abgesaugt und anschließend das Lö-  
sungsmittel im Vakuum verdampft. Es verblieb ein farbloses Öl, das nach kurzer Zeit  
kristallisierte.

Ausbeute: 1,2 g (66%), farblose Blättchen.

Schmp. 110°C (umkrist. aus Äther/Petroläther 1:1)

|                              |      |         |        |         |
|------------------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{20}H_{17}N_3O_2$ (331,4) | Ber. | C 72,48 | H 5,17 | N 12,68 |
|                              | Gef. | C 72,84 | H 5,23 | N 12,95 |

40. 3-Methyl-3,4-dihydro-4-(O,O'-o-phenylen)-dioxo-benzo-1,2,3-triazin (106-1)

Ansatz: 0,9 g (5 mMol) 97-1

0,7 g Cl<sub>2</sub> in 25 ml CCl<sub>4</sub> gelöst

1,1 g Triäthylamin

0,6 g (5 mMol) Brenzkatechin

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 39. beschrieben. Das Rohprodukt wurde aus Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 0,8 g (64%), farblose Nadeln.

Schmp. 134°C (umkrist. aus Petroläther)

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (253,3)      Ber. C 66,39 H 4,38 N 16,59

Gef. C 66,79 H 4,52 N 16,99

41. 3-Isopropyl-3,4-dihydro-4-bisphenoxy-benzo-1,2,3-triazin (105-3)

Ansatz: 1,0 g (5 mMol) 97-3

0,7 g Cl<sub>2</sub> in 25 ml CCl<sub>4</sub> gelöst

1,1 g Triäthylamin

0,9 g (10 mMol) Phenol

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 39. beschrieben. Das Rohprodukt wurde aus Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 1,3 g (72%), farblose Blättchen.

Schmp. 117°C (Zers.) (umkrist. aus Äther)

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (359,4)      Ber. C 73,51 H 5,89 N 11,69

Gef. C 73,79 H 6,00 N 11,64

42. 3-Isopropyl-3,4-dihydro-4-(O,O'-o-phenylen)-dioxabeno-1,2,3-triazin (106-3)

Ansatz: 1,0 g (5 mMol) 97-3

0,7 g Cl<sub>2</sub> in 25 ml CCl<sub>4</sub> gelöst

1,1 g Triäthylamin

0,6 g (5 mMol) Brenzkatechin

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 39. beschrieben. Das Rohprodukt wurde aus Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 1,0 g (70%), farblose Blättchen.

Schmp. 123<sup>0</sup>C (umkrist. aus Petroläther)

|                              |      |         |        |         |
|------------------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{16}H_{15}N_3O_2$ (281,3) | Ber. | C 68,30 | H 5,37 | N 14,94 |
|                              | Gef. | C 68,34 | H 5,46 | N 15,17 |

43. 3-Methyl-3,4-dihydro-4-benzolsulfonylimino-benzo-1,2,3-triazin (130-1)

Ansatz: 10 mMol 90-1 bzw. 97-1

1,83 g (10 mMol) Benzolsulfonylisocyanat

Die Lösungen von 10 mMol des Triazinons 90-1 bzw. Triazinthions 97-1 in 50 ml trockenem Benzol wurden jeweils 10 mMol Benzolsulfonylisocyanat versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Gas-Entwicklung kristallisierten beim Abkühlen der Reaktionsmischung farblose Produkte, die mit wenig Benzol gewaschen wurden.

Ausbeute: 2,5 g (83%), farblose Nadeln.

Schmp. 110<sup>0</sup>C (umkrist. aus Benzol)

|                               |      |         |        |         |
|-------------------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{14}H_{12}N_4O_2S$ (300,3) | Ber. | C 55,99 | H 4,03 | N 18,66 |
|                               | Gef. | C 55,53 | H 4,49 | N 18,43 |

44. 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-benzolsulfonylimino-benzo-1,2,3-triazin (130-2)

Ansatz: 10 mMol 90-4 bzw. 97-4

1,83 g (10 mMol) Benzolsulfonylisocyanat

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 43. beschrieben.

Ausbeute: 2,8 g (78%), farblose Nadeln.

Schmp. 215<sup>0</sup>C (umkrist. aus Benzol)

|                               |      |         |        |         |
|-------------------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{19}H_{14}N_4O_2S$ (362,4) | Ber. | C 62,97 | H 3,90 | N 15,46 |
|                               | Gef. | C 63,17 | H 3,90 | N 15,51 |

45. Photolyse des 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-phenyliminobenzo-1,2,3-triazins

Ansatz: 0,8 g 100-2

250 ml trockenes Benzol

Lichtquelle: Hanovia Q 81 Hochdrucklampe

Der Reaktionsansatz wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur im Tauchverfahren bestrahlt

und anschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet (Silicagel/ $\text{CHCl}_3$ ).

Ausbeute: 30 mg N-Phenylanthranilsäureanilid.

Schmp. 117-118°C

#### 4 Literaturverzeichnis

1. R. Huisgen, Angew.Chem. 80, 329 (1968).
2. R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
3. R. Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969).
4. H. Ullrich, "Cycloaddition Reactions of Heterokumulenes", Academic Press, New York, London, 1967.
5. R. Gompper u. W. Elser, Angew.Chem. 79, 382 (1967).
6. B. Wetzel, Dissertation München, 1970.
7. P. Wegener, Tetrahedron Letters 1967, 4985.
8. L.A. Paquette und Th. J. Barton, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5480 (1967).
9. R. Gompper, E. Kutter u. H. Kast, Angew.Chem. 79, 147 (1967).
10. R. Gompper, A. Studeneer und W. Elser, Tetrahedron Letters 1968, 1019.
11. Ch. Jutz, J. Rommel, J. Lengyel und J. Feeney, Tetrahedron 22, 1809 (1966).
12. K.P. Paul, Dissertation München, 1969.
13. A. Studeneer, Dissertation Stuttgart, 1968.
14. K. Schick, Dissertation Stuttgart, 1968.
15. H. Staudinger u. J. Bereza, Liebigs Ann.Chem. 380, 243 (1911).
16. H. Staudinger und R. Endle, Liebigs Ann.Chem. 401, 263 (1913).
17. F.O. Rice, J. Greenberg, C.E. Waters und R.E. Vollrath, J.Amer.Chem.Soc. 56, 1760 (1934).
18. N.Campell, P.S. Davison und H.G. Heller, J.Chem.Soc. (London) 1963, 993.
19. H.G. Heller, D.Auld und K. Salisbuerg, J.Chem.Soc. (London) 1967, 1552.
20. S. Dähne, D. Lempold und S. Kulpe, Angew.Chem. 78, 639 (1966).
21. D.W. Cameron, R.C.R. Giles und M.H. Pay, Tetrahedron Letters 1970, 2047.
22. Th. Förster, Z.physik.Chemie 47, 245 (1940).
23. H.J. Müller, Dissertation München, 1970.

24. J. Baxter, D.W. Cameron und R.C.F. Giles, J.Chem.Soc. (London) 1969, 1325.
25. H. Hofmann und H.J. Diehr, Tetrahedron Letters 1963, 1875.
26. E.J. Moriconi und W.C. Meyer, Tetrahedron Letters 1968, 3823.
27. A. Streitwieser jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" John Wiley and Sons, New York, 1961.
28. Lit. 27, S. 135.
29. H.U. Wagner, persönliche Mitteilung.
30. H.U. Wagner, persönliche Mitteilung.
31. G.W. Wheland und D.E. Mann, J.chem.Phys. 17, 264 (1949).
32. A. Streitwieser jr., J.Amer.Chem.Soc. 82, 4123 (1960).
33. A. Streitwieser jr. und P.M. Nair, Tetrahedron 5, 149 (1959).
34. H.C. Longuet-Higgins und L. Salem, Proc.Roy.Soc. (London) A 251, 172 (1959),  
A 255, 435 (1960).
35. K. Fukui, T. Yonezawa und H. Shingu, J.chem.Phys. 20, 722 (1952).
36. H.U. Wagner, persönliche Mitteilung.
37. R.G. Pearson und J. Songstadt, J.Amer.chem.Soc. 89, 1827 (1967).
38. E.M. Burgess und L. McCullagh, J.Amer.chem.Soc. 88, 1580 (1966).
39. H.D. Lehmann, Dissertation Stuttgart, 1968.
40. A. Mustafa, J.Org.Chem. 25, 1501 (1960).
41. R. Mehner, J.prakt.Chem. 63, 241 (1901).
42. J.L. Chitwood, P. GlenGott, J.J. Krutak und J.C. Martin, I.Org.Chem. 36,  
2216 (1971).
43. H. Eilingsfeld und L. Moebius, Chem.Ber. 98, 1293 (1965).
44. W. Kullick, Angew.Chem.internat.Edit. 5, 675 (1966).
45. M.S. Gibson, Chem.Ind. (London) 1962, 698.
46. R.F. Meyer, B.L. Cummings, P.Bass und H.O.J. Collier, J.Med.Chem. 8, 516 (1965).
47. H.E. Crabtree, R.K. Smalley und H. Suschitzky, J.Chem.Soc. (London) 1968, 2730.

48. H. Herlinger, *Angew.Chem.* 76, 437 (1964).
49. D.H. Hey, C.W. Rees und A.R. Todd, *Chem.Ind.* 1962, 1332.
50. R. Gompper, G. Seybold und B. Schmolke, *Angew.Chem.* 80, 404 (1968).
51. R.H. Spektor und M.M. Joullie, *J. Heterocyclic Chem.* 6, (1969) 5, 605.
52. G. Ege, *Angew.Chem.* 77, 723 (1965).
53. E.M. Burgess und G. Milne, *Tetrahedron Letters* 1966, 93.
54. G. Ege, *Chem.Ber.* 101, 3079 (1968).
55. G. Ege und E. Beisiegel, *Angew.Chem.* 80, 316 (1968).



## 5 Zusammenfassung

1. 2,4-Diphenyl-7-oxo-7H-benzo(b)pyran reagiert mit Diphenylketen und Arylsulfonylisocyanaten unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu Chinodimethanen bzw. N-Arylsulfonyl-Chinonmethid-iminen.
2. 2,5-Dialkylamino-, -dialkoxy- und -dialkylthio-1,4-benzochinone und entsprechende Naphthochinone liefern mit Diphenylketen Chinodimethane bzw. Chinonmethide.
3. 2,5-Bisdialkylamino-, -dialkoxy- und 2,5-Dialkylamino-1,4-benzochinone ergeben mit Arylsulfonylisocyanaten und -senfölen bei Raumtemperatur stabile, dipolare 1:2 Addukte, die sich in polaren Lösungsmitteln oder bei Protonierungsversuchen in Substitutionsprodukte umwandeln. Im Gegensatz dazu ergibt die Umsetzung von 2,5-Diäthoxy-1,4-benzochinon mit Tosylisocyanat ein 1:2 Cycloadditionsprodukt.
4. 2-Dimethylamino-1,4-naphthochinon reagiert mit Arylsulfonylisocyanaten in Abhängigkeit von den Bedingungen entweder zum Chinonimin oder zum Substitutionsprodukt.
5.  $\beta$ -Acyl-enamine setzen sich mit Benzolsulfonylisocyanaten zu 1,4-Dycloaddukten um, die sich beim Erhitzen unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu vinylogenen Amidinen stabilisieren.
6. Mit Hilfe des HMO-Verfahrens wurden einige vinyloge Carbonylverbindungen und Chinodimethane berechnet und die Ergebnisse dieser Rechnungen zu den experimentellen Befunden in Beziehung gesetzt.
7. 3-Substituierte 3,4-Dihydro-4-thio-benzo-1,2,3-triazine reagieren mit Sulfurylchlorid und elementarem Chlor zu Carboniumsalzen, die sich mit Nukleophilen umsetzen lassen.
8. Die Thermolysen von Benzotriazinabkömmlingen in Gegenwart von Heterokumulenen führten zu undefinierbaren Zersetzungsprodukten. Cycloadditionsprodukte an reaktive Zwischenstufen konnten nicht isoliert werden. Unter schonenden Reaktionsbedingungen reagieren Triazinone und Triazinthione mit Benzolsulfonylisocyanat zu Sulfonyl-iminoverbindungen.

9. Bei der Photolyse des 3-Phenyl-3,4-dihydro-4-phenyl-imino-benzo-1,2,3-triazins wurde als Hydrolyseprodukt einer reaktiven Zwischenstufe das N-Phenylanthranilsäureanilid isoliert.

### Lebenslauf

Am 9. Mai 1941 wurde ich als Sohn des Oberstudienrats Theo Pöpperl und seiner Ehefrau Friederike, geb. Kainz in Innsbruck geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule und der Bundesrealschule in Innsbruck trat ich im Juli 1954 in das Dillmann Realgymnasium in Stuttgart ein, das ich im März 1961 mit dem Reifezeugnis verließ. Im Sommersemester 1961 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart, legte dort im April 1964 das Vordiplom und im Juli 1966 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Danach begann ich an der Universität München unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Gompper mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Von April 1969 bis Februar 1972 verwaltete ich eine wissenschaftliche Assistentenstelle der Universität München. Seit März 1972 gehöre ich der kriminaltechnischen Abteilung des Landeskriminalamts Baden-Württemberg als wissenschaftlicher Angestellter an.





